



HAL
open science

Adaptation du procédé RTM (Moulage par Transfert de Résine) à la mise en œuvre de matériaux composites à matrice thermoplastique

Ghislain van den Broek d'Obrenan

► **To cite this version:**

Ghislain van den Broek d'Obrenan. Adaptation du procédé RTM (Moulage par Transfert de Résine) à la mise en œuvre de matériaux composites à matrice thermoplastique. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0112 . tel-00715806

HAL Id: tel-00715806

<https://theses.hal.science/tel-00715806>

Submitted on 9 Jul 2012

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

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

Thèse

présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

le grade de Docteur

École Doctorale : Matériaux de Lyon
Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

par

Ghislain van den Broek d'Obrenan

ADAPTATION DU PROCÉDE RTM (MOULAGE PAR TRANSFERT
DE RESINE) A LA MISE EN ŒUVRE DE MATERIAUX COMPOSITES
A MATRICE THERMOPLASTIQUE.

Soutenance le 8 novembre 2011 devant la commission d'examen

P. CASSAGNAU	Professeur (Université Claude Bernard - Lyon 1)	Président
D. DELAUNAY	DR CNRS (Université de Nantes – Polytech. Nantes)	Rapporteur
V. MICHAUD	Professeur (Ecole Polytechnique Fédéral de Lausanne)	Rapporteur
M. GLOTIN	Docteur (Directeur scientifique ARKEMA)	Examineur
A. MAZOUZ	Professeur (INSA de Lyon)	Directeur
F. LORTIE	Maître de conférences (INSA de Lyon)	Encadrant
G. SEYTRE	DR Emérite (Université Claude Bernard – Lyon 1)	Examineur



INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeaa.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



« Dans toute mécanique en bon état, il y a une panne qui sommeille »

Victor Hubinson



Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier le laboratoire de l'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) sur le site de l'INSA de Lyon, son ancien M. J-F. Gérard et son actuel directeur M. E. Fleury pour leur accueil et la mise à disposition du matériel.

Un immense merci est aussi adressé à mes encadrants : M. A. Maazouz, M. G. Seytre et M. F. Lortie pour leur soutien et leur gentillesse mais aussi pour leurs savoirs qu'ils n'ont pas hésité à me transmettre. Mes pensées se dirigeront surtout vers M. F. Lortie que je sollicitais quotidiennement et qui, chaque fois, se montrait à l'écoute.

Je tiens aussi à remercier les membres du Jury, M. P. Cassagnau (Université Claude Bernard, Lyon 1), Mme V. Michaud (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne) et M. D. Delaunay (Ecole Polytechnique de Nantes – Université de Nantes) pour leur lecture et leur participation au Jury de cette thèse.

Un grand merci au Centre Technologique des microstructures de l'Université Claude Bernard de Lyon, et notamment à Mme A. Rivoire et ses collègues pour les observations microscopiques.

Je n'oublierai pas l'aide et les conseils techniques avisés de M. G. Martignago, ainsi que la phrase d'encouragement répétée quotidiennement par M. J. Bernard : « ça ne marchera pas ! ».

Un grand remerciement est également adressé à mes collègues de laboratoire et plus spécialement à M. S. Livi, M. L. Dumas, M. V. Lutz, pour leur aide précieuse, leurs idées et leurs encouragements constants.

Je garderai un excellent souvenir, et pour cela je les en remercie vivement, de tous les collègues que j'ai côtoyés durant ces trois ans et qui ont su me supporter et m'encourager.

Enfin je remercie ma famille et plus spécialement ma fiancée pour son soutien indéfectible durant ces trois années de thèse.

A mon grand père Philippe van den Broek d'Obrenan



SOMMAIRE

Figures et Tableaux	13
Introduction générale :	19
Chapitre I : Revue bibliographique :	21
I.1 La chimie du Polyamide-6 (PA-6) :	21
I.1.1 La polycondensation :	21
I.1.2 La polymérisation anionique par ouverture de cycle (AROP) :	23
I.1.2.1 Système à base de caprolactamate de sodium	24
I.1.2.2 Système à base de caprolactamate de bromure de magnésium :	28
I.1.2.3 Comparaison de ces deux systèmes :	30
I.2 Les procédés en moule fermé dits « traditionnels »:	36
I.2.1 “Resin Transfer Molding” (RTM.):	36
I.2.2 “Vacuum Assisted Resin Transfer Molding” (VARTM):	38
I.2.3 “Resin Infusion Under Flexible Tool” (RIFT):	38
I.3 Les procédés réactifs en moules fermés adaptés à la fabrication de pièces en PA-6 anionique :	39
I.3.1 « Resin Transfer Molding » (RTM) :	40
I.3.2 « Vacuum infusion » (VI) :	40
I.3.3 « Reactive injection Molding » :	41
I.4 Propriétés du PA-6 et des composites verre/PA-6 :	42
I.4.1 Composites PA-6 / fibres courtes :	42
I.4.2 Influence de l’eau et des rayonnements UV sur les propriétés mécaniques et mécanisme de fracture :	43
I.4.3 Composites PA-6 / fibres continues :	46
I.5 Suivi <i>in situ</i> du procédé par Diélectrométrie :	47
I.5.1 Les déplacements ioniques :	47
I.5.2 Polarisation des dipôles :	48
I.5.3 La polarisation d’électrodes :	48
I.6 Interfaces matrice/renfort:	49
I.7 Conclusion :	55
Chapitre II : Matériels et méthodes :	57
II.1 Réactifs :	57
II.2 Spectroscopie Infra rouge :	57
II.2.1 Moyen infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) :	57
II.2.2 Réflexion Total Atténuée (ATR) :	58
II.3 Résonance magnétique nucléaire ¹ H et ¹³ C :	58
II.4 Analyse enthalpique différentielle (DSC) :	58
II.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) :	59
II.5.1 Mesures des conversions :	59
II.5.2 Confirmation des traitements des fibres de verre :	59
II.6 Viscosimétrie en solution :	60
II.7 Rhéométrie :	61
II.7.1 Suivi de la rhéo-cinétique :	61
II.7.2 Rhéologie à l’état solide :	62
II.7.3 Rhéologie à l’état fondu :	62
II.8 Microscopie électronique à balayage	62
II.9 Mesures mécaniques :	63
II.9.1 Traction uniaxiale :	63
II.9.2 Flexion trois points :	63
II.9.3 Cisaillement interlaminaire (ILSS) :	63

II.10 Mesures diélectriques :.....	64
Chapitre III : Etude de la chimie du Polyamide-6 :	65
III.1 Optimisation des protocoles :.....	65
III.1.1 Observations des essais préliminaires:.....	65
III.1.2 Mode opératoire optimisé :	66
III.1.3 Caractérisations des produits issus des synthèses essais :.....	67
III.1.3.1 Caractérisations microstructurales par spectroscopie Infrarouge :	67
III.1.3.2 Analyses thermiques :	69
III.1.3.3 Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire ^1H et ^{13}C :.....	69
III.2 Influence des conditions de synthèse sur le comportement rhéo-cinétique au cours de la réaction:	73
III.2.1 Mode opératoire :	74
III.2.2 Evaluation des incertitudes :	74
III.2.3 Expériences et premières observations :	75
III.2.4 Influence des formulations de réactifs sur la viscosité au cours de la réaction à température constante de 145°C:.....	77
III.2.5 Influence de la température de synthèse sur la viscosité au cours de la réaction sur trois formulations (P9, P12 et P13) :	78
III.2.6 Influence de ces conditions de synthèse sur les propriétés physico-chimiques des trois formulations (P9, P12 et P13) :.....	82
III.3 Influence des conditions de synthèse sur les comportements viscoélastiques des produits finaux aux états solide et fondu :.....	83
III.3.1 Tenue thermomécanique des PA-6 obtenus :.....	84
III.3.2 Comportement en écoulement des PA-6 fondus :.....	86
III.3.3 Discussion sur l'origine de l'écart au modèle de Maxwell observé à basse fréquence à l'état fondu à 240°C :.....	89
III.3.3.1 <i>Influence de l'eau absorbée</i>	89
III.3.3.2 <i>Réversibilité du « phénomène »</i>	90
III.3.3.3 <i>Liaisons hydrogène ?</i>	91
III.4 Conclusion:.....	93
Chapitre IV : Elaboration de composites (APA-6/verre) avec ce procédé RTM :.....	94
IV.1 Description du matériel utilisé :	94
IV.2 Mode opératoire et optimisation :	100
IV.3 Modifications et solutions techniques mises en place :.....	101
IV.4 Suivi du procédé par diélectrométrie :	105
IV.4.1 Description de la méthode :.....	105
IV.4.2 Discussion des résultats :.....	106
IV.5 Suivi vidéo d'une injection et de la réaction au sein du moule :.....	109
IV.5.1 Description du montage :	109
IV.5.2 Observations :.....	111
IV.6 Conclusion :.....	113
Chapitre V : Analyses et caractérisations des composites mis en œuvre par RTM:.....	114
V.1 Présentation des tissus, ensimages et taux étudiés :.....	114
V.2 Evaluation de l'homogénéité des propriétés physico-chimiques de la matrice et de l'imprégnation dans les composites :	116
V.2.1 Méthodologie :	116
V.2.2 Propriétés physico-chimiques :	117
V.2.3 Evaluation de la qualité de l'imprégnation :	120
V.3 Analyse de l'interface fibre-matrice :.....	124
V.3.1 Par microscopie électronique à balayage :	124

V.3.2	Par des mesures de traction dans le sens transverse aux fibres	126
V.3.3	Par des mesures d'ILSS dans le sens des fibres	127
V.3.4	Pourquoi les tissus PA et JM offrent-ils de moins bonnes performances ? ...	129
V.3.5	Conclusion :	131
V.4	Propriétés thermomécaniques et mécaniques des composites obtenus :	133
V.4.1	Propriétés thermomécaniques de la matrice PA-6 dans ces pièces :	133
V.4.2	Propriétés mécaniques des composites : Modules de flexion.	134
V.4.3	Comparaison des propriétés mécaniques obtenues avec celles de produits commerciaux et discussion :	136
V.4.4	Conclusion :	138
Chapitre VI :	Développement d'un ensimage réactif :	139
VI.1	Modification chimique de l'agent de couplage :	139
VI.1.1	Description de la synthèse du nouvel agent de couplage :	139
VI.1.2	Analyse du produit obtenu :	141
VI.2	Greffage du silane modifié sur la fibre de verre :	148
VI.3	Vérification de l'activité du greffage :	151
VI.4	Conclusion :	153
	Conclusion générale et Perspectives :	154
	Références Bibliographie :	156
	ANNEXES :	164
	Annexe 1 : Table Infra Rouge	164
	Annexe 2 : Fiches de données des produits commerciaux TEPEX® de la société Bond Laminates	165

Figures et Tableaux

Figure 1 - Polycondensation d'un diacide et d'une diamine.....	22
Figure 2 - Acide aminocaproïque.....	22
Figure 3 - Polycondensation d'un polyamide à partir d'un acide aminé.....	23
Figure 4 - (a) hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame, (b) caprolactame, (c) hydrure de sodium.....	25
Figure 5 - Complexe dicarbamoyl/Na ⁺	26
Figure 6 - 1 ^{ière} étape : Formation de l'anion caprolactamate de sodium.....	26
Figure 7 - 2 ^{ème} étape : Propagation de la charge et polymérisation.....	27
Figure 8 - (a) ϵ -caprolactame, (b) acétylcaprolactame, (c) méthyle de bromure de magnésium.....	28
Figure 9 - Mécanisme de la polymérisation anionique par ouverture de cycle appliqué au système 1.....	29
Figure 10 - Influence de la nature du système réactif sur la conversion et la cinétique de polymérisation anionique par ouverture de cycle (AROP) de l' ϵ -caprolactame à 150°C [19].....	30
Figure 11 - Vitesse de la réaction en fonction de différentes concentrations du système C1+C20 à 150°C [19].....	32
Figure 12 - Conversion finale de la réaction en fonction de différentes concentrations du système C1+C20 à 150°C [19].....	33
Figure 13 - Machine et moule utilisés par VAN RIJSWIJK et al [19, 35-39].....	34
Figure 14 - Relation temps conversion en fonction de différentes températures pour le système de caprolactamate de bromure de magnésium + l'isophthaloyl-bis-caprolactame [35].....	35
Figure 15 - Taux de cristallinité et température de fusion en fonction de différentes températures de polymérisation pour le système : caprolactamate de bromure de magnésium+ l'isophthaloyl-bis-caprolactame [35].....	35
Figure 16 - Masse moyenne viscosimétrique en fonction de la température de synthèse pour le système : caprolactamate de bromure de magnésium+ l'isophthaloyl-bis-caprolactame [35].....	36
Figure 17 - Schéma du procédé RTM.....	37
Figure 18 - Cycle du RTM [40].....	37
Figure 19 - Schéma du montage RTM mis au point par Gong et al. [48-49].....	40
Figure 20 - Appareil d'injection réactive mise au point par Berg et al.[53].....	42
Figure 21 - Module d'Young en fonction du taux de différentes charges. Figure extraite des travaux de Vlasveld et al. [58].....	44
Figure 22 - Module d'Young (pointillés) et teneur en eau (traits pleins) en fonction du taux de différentes charges après 270 jours de stockage à 20°C et 50%RH. Figure extraite des travaux de Vlasveld et al. [58].....	45
Figure 23 - Polarisation des dipôles sous l'action d'un champ électrique. a) au repos, b) orientés.....	48
Figure 24 - Structure type d'un agent de couplage de type « organosilane.....	49
Figure 25 - Structure type du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS).....	50
Figure 26 - Etape 1 : Greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS) sur fibre de verre.....	51
Figure 27 - Etape 2 : Déprotection de la fonction isocyanate par chauffage.....	51
Figure 28 - Etape 3 : Formation de la fonction uréthane.....	52
Figure 29 - Chlorure d'adipoyl.....	53
Figure 30 - Schéma de la synthèse utilisée dans les travaux de Salehi-Mobarakeh et al [74].....	54
Figure 31 - Courbe d'ATG (rampe de 25 à 600°C par 10°C/min) du P13 135°C.....	59
Figure 32 - Photos des essais préliminaires, observation de grandes inhomogénéités.....	65
Figure 33 - Spectre Infra rouge comparatif polyamide BASF Ultramid et un essai préliminaire.....	68
Figure 34 - DSC comparatives d'un polyamide-6 de Rhodia (Technyl® S-27 BL) et d'un essai (P12 145).....	69
Figure 35 - Spectre RMN ¹ H du PA6 de BASF dans DCOOD.....	70
Figure 36 - Spectre RMN ¹ H du P9 140°C dans DCOOD.....	71
Figure 37 - Spectre RMN ¹ H d'un essai (20g de Brüggolen® C1+20g CL+0,5mL ACL) dans DCOOD.....	71
Figure 38 - Spectre RM ¹³ C du PA6 de BASF dans DCOOD.....	72
Figure 39 - Spectre RMN ¹³ C du P9 140°C dans DCOOD effectué sous 250MHz.....	72
Figure 40 - Spectre RMN ¹³ C d'un essai (20g de Brüggolen® C1+20g CL+0,5mL ACL) dans DCOOD effectué sous 250MHz.....	73
Figure 41 - Courbes représentant la variation de viscosité de différents types de formulation synthétisées à 145°C.....	76
Figure 42 - Variation de viscosité au cours du temps des formulations P9, P12 et P13 synthétisées à 145°C... 77	77
Figure 43 - Variation de viscosité au cours du temps de la formulation P12 à 135, 140, 145, 150 et 155°C..... 79	79
Figure 43 - Variation de viscosité au cours du temps de la formulation P9 à 135, 140, 145, 150 et 155°C..... 80	80
Figure 45 - Variation de viscosité au cours du temps de la formulation P13 à 135, 140, 145, 150 et 155°C..... 80	80
Figure 46 - Module de conservation (G') et tan δ mesuré à 1Hz à l'état solide en fonction de la température pour P9 et P13 synthétisés à 145°C.....	85

Figure 47 – Module de conservation (G') et $\tan \delta$ à l'état solide à 1 Hz, en fonction de la température pour P9 synthétisés à différentes températures (135, 145 et 155°C).....	86
Figure 48 – Module de conservation (G') et $\tan \delta$ à l'état solide à 1Hz en fonction de la température pour P13 synthétisés à différentes températures (135 et 145°C).....	86
Figure 49 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') à l'état fondu (240°C) sous N_2 en fonction du temps pour P9 synthétisés à 145°C.	87
Figure 50 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') à l'état fondu (240°C) sous N_2 en fonction de la pulsation de la fréquence de P9 et P13 synthétisé à 145°C.	88
Figure 51 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') à l'état fondu (240°C) sous N_2 en fonction de la pulsation de la fréquence pour P9 synthétisé à différentes températures (135, 145 et 155°C)	88
Figure 52 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') à l'état fondu (240°C) sous N_2 en fonction de la pulsation de la fréquence pour P13 synthétisé à différentes températures (135, 145 et 155°C).	89
Figure 53 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') à l'état fondu (240°C) en fonction de la pulsation pour P9 synthétisé à 145°C et étuvé sous vide à 100°C pendant 5 jours.	90
Figure 54 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') pour plusieurs passages (de 100 à 1rad/s : A1, puis de 1 à 100rad/s : R1, puis de 100 à 0,5rad/s : A2 et de 0,5 à 100rad/s : R2).	91
Figure 55 – (a) Liaisons hydrogène dans le polyamide-6. (b). Liaisons hydrogène écrantées par le tricholure de galium [106].	92
Figure 56 – Vue générale de la machine : 1- tableau électrique, 2- groupe de chauffe, 3- cuves, 4- pompes, 5- tuyaux, 6 et 7- tête d'injection.....	95
Figure 57 – Vue du tableau électrique (a) face extérieure, (b) intérieur (c) zoom sur les potentiomètres.....	96
Figure 58 – Vue du groupe chaud. (a) face avant, (b) face arrière.....	96
Figure 59 – Vue des cuves. (1) agitation, (2) sécurité anti surpression, (3) thermocouple.....	97
Figure 60 – Vue des pompes.....	98
Figure 61 – Vue de la tête d'injection.	98
Figure 62 – Vue générale du moule et de son groupe chaud.	100
Figure 63 – Vue des deux parties du moule, face intérieure.	102
Figure 64 – Vue de la face extérieure de la partie supérieure du moule.....	104
Figure 65 – Vue de la face intérieure de la partie inférieure du moule avec joints en PA-6.	104
Figure 66 – Montage des capteurs diélectrique incorporés entre les plis de tissu.	106
Figure 67 – Suivi de la conductivité ionique et de la température au cours d'un cycle complet : avant injection, lors de l'injection et après injection du système P9.....	106
Figure 68 – Zoom sur le temps correspondant à l'injection.....	107
Figure 69 – Courbes $\log \sigma$ en fonction du temps. Extraites des travaux de Hakmé et al. [123].	109
Figure 70 – Vue générale de côté du montage.	110
Figure 71 – Front d'écoulement à différents temps d'injection et à différentes inclinaisons du moule. 1 : moule incliné avant injection, 2 : moule incliné en début d'injection, 3 : moule horizontal durant l'injection, et 4 : moule horizontal à la fin de remplissage.	112
Figure 72 – Etapes de la polymérisation. 1 : avant réaction, 2 : pendant réaction, 3 : après réaction.	112
Figure 73 – Tissu unidirectionnel utilisé pour les pièces composites : (A) sens transverse, (B) sens des fibres ou du tissu.	115
Figure 74 – Présentation « idéale » et théorique des ensimages.	115
Figure 75 – Vue du sens de l'écoulement et des endroits de prélèvements des échantillons pour les caractérisations.....	116
Figure 76 – Thermogrammes issus des analyses ATG (1) et DSC (2) d'une plaque de PA-6 à renfort tissu UP : (a) début de plaque, (b) milieu de plaque et (c) fin de plaque.	117
Figure 77 – Thermogrammes issus des analyses ATG (1) et DSC (2) d'une plaque de PA-6 à renfort tissu PA : (a) début de plaque, (b) milieu de plaque et (c) fin de plaque.	118
Figure 78 – Thermogrammes issus des analyses ATG (1) et DSC (2) d'une plaque de PA-6 à renfort tissu JM : (a) début de plaque, (b) milieu de plaque et (c) fin de plaque.	119
Figure 79 – Images de microscopie électronique à balayage à faible grossissement de coupes transversales (1) et longitudinales (2) d'une plaque PA-6 à renfort tissu UP suivant le sens de l'écoulement. (a) début, (b) milieu et (c) fin de la plaque.	121
Figure 80 – Images de microscopie électronique à balayage à faible grossissement de coupes transversales (1) et longitudinales (2) d'une plaque PA-6 à renfort tissu PA suivant le sens de l'écoulement. (a) début, (b) milieu et (c) fin de la plaque.	122
Figure 81 – Images de microscopie électronique à balayage à faible grossissement de coupes transversales (1) et longitudinales (2) d'une plaque PA-6 à renfort tissu JM suivant le sens de l'écoulement. (a) début, (b) milieu et (c) fin de la plaque.	123

Figure 82 – Images de microscopie électronique à balayage à fort grossissement d'un coupe longitudinale effectuée sur les 3 types de pièces composites (a :PA-6 / FV UP, b :PA-6 / FV PA et c :PA-6 / FV JM).....	125
Figure 83 – Modules E_{22} dans le sens transverse aux fibres pour différentes natures d'ensimage.....	126
Figure 84 – Contraintes maximum à la rupture dans le sens transverse aux fibres pour différentes natures d'ensimages.....	127
Figure 85 – Courbe de contrainte de flexion en fonction de l'allongement. L'énergie à la rupture correspond à l'aire hachurée.....	128
Figure 86 – Energies à la rupture dans le sens des fibres pour différentes natures d'ensimage.	128
Figure 87 – Contraintes maximales à la rupture dans le sens des fibres pour différentes natures d'ensimage.	129
Figure 88 – Réaction de transamidification entre l'APA-6 et l'aminosilane [39].	130
Figure 89 – Clichés de microscopie électronique des profils de rupture des échantillons (a : faibles grossissements, forts grossissements ; 1 : PA-6 / FV JM, 2 : PA-6 / FV UP, 3 : PA-6 / FV PA).....	132
Figure 90 – Modules de conservation G' (Pa) et $\tan \delta$ à 1 Hz sous air de tous les échantillons produits en labo (P9 et P13) et avec le procédé (PA-6 seul, PA-6+FV JM, PA-6+FV UP et PA-6+FV PA).	133
Figure 91 – Modules de flexion dans le sens transverse aux fibres pour différentes natures d'ensimage.	134
Figure 92 – Modules de flexion dans le sens des fibres pour différentes natures d'ensimage.	135
Figure 93 – Réaction de modification de l'agent de couplage commercial.	140
Figure 94 – Mécanisme supposé de la réaction de modification de l'agent de couplage commercial.....	140
Figure 95 – Spectres d'absorption : (a) silane initial, (b) caprolactame et (c) agent de couplage synthétisé... ..	141
Figure 96 – Spectre RMN 1H du caprolactame dans $CDCl_3$	142
Figure 97 – Spectre RMN 1H du 3-isocyanatopropyltriéthosilane (silane initial) dans $CDCl_3$	142
Figure 98 – Attribution des protons du 3-isocyanatopropyltriéthosilane en RMN 1H	143
Figure 99 – Spectre RMN 1H du silane synthétisé dans MeOD.	143
Figure 100 – Attribution des protons du silane modifié en RMN 1H	144
Figure 101 – Spectre RMN ^{13}C du caprolactame dans $CDCl_3$	144
Figure 102 – Spectre RMN ^{13}C du 3-isocyanatopropyltriéthosilane dans $CDCl_3$	145
Figure 103 – Attribution des carbones du 3-isocyanatopropyltriéthosilane en RMN ^{13}C	145
Figure 104 – Attribution des carbones du 2-oxo-N-(3-(triéthoxysilyl)propyl)azepane-1-carboxamide en RMN ^{13}C	146
Figure 105 – Spectre RMN ^{13}C du silane modifié dans MeOD.	146
Figure 106 – Spectre DEPT-135 en RMN ^{13}C du silane modifié dans $CDCl_3$	147
Figure 107 – Spectre Infra rouge en mode ATR comparant le tissu JM avant et après pyrolyse.	149
Figure 108 – Spectre Infra rouge des différents réactifs utilisés et du tissu greffé.	149
Figure 109 – Thermogrammes comparatif du silane modifié, du tissu de départ (avant pyrolyse) et du tissu greffé (sans balayage d'air ni d'azote pour ne pas perturber les mesures).	150
Figure 110 – Spectres infra rouge du PA-6 seul et du tissu greffé après réaction et rinçages.	151
Figure 111 – Photo du béccher contenant le tissu après dissolution et rinçage successifs.	152
Figure 112 – Thermogramme comparatif d'un PA-6 pur et du tissu greffé après réaction et rinçages.....	152

Tableau 1 – Nomenclature générale et type des différents composés chimiques.	30
Tableau 2 – Formation de complexe entre activateur et le cation métallique de l'amorceur en fonction des systèmes [19].	31
Tableau 3 – Comparaison des propriétés mécaniques de polyamides-6 obtenus par différentes voies de synthèse [19].	31
Tableau 4 – Effet du choix de l'amorceur couplé au bromure de méthyle magnésium et de la concentration sur le temps de polymérisation, la conversion et la masse molaire moyenne du polymère à 160°C [17].	33
Tableau 5 – Comparaison des différents procédés.	39
Tableau 6 – Résultats des mesures expérimentales des propriétés mécaniques. Tableau extrait des travaux d'ULARYCH et al. [57]	43
Tableau 7 – Nomenclature des matériaux étudiés et testés. Tableau extrait des travaux d'ULARYCH et al. [57]	43
Tableau 8 – Résultats moyen du test de flexion en fonction des différents degrés d'exposition à l'humidité. Tableau extrait des travaux de PILLAY et al. [61].	45
Tableau 9 – Propriétés mécaniques des Polyamide-6/argile (PA-6/clay), Polyamide-6/fibres de verre (PA-6/GF), polyamide-6/fibre de carbone (PA-6/CF), polyamide-6/clay/verre (PA-6/GF/clay) et polyamide-6/clay/carbone (PA-6/CF/clay). Tableau extrait des travaux de Wu et al.[65].	46
Tableau 10 – Résistance à la traction, taille des fibres et module de traction [74]	53
Tableau 11 – Principales caractéristiques des produits utilisés pour nos expériences.	57
Tableau 12 – Tableau regroupant les coefficients de Mark Houwink pour le couple PA-6 HCOOH à 25°C.	61
Tableau 13 – Tableau de nomenclature des produits réalisés selon les différentes formulations. Avec, CL : caprolactame, ACL : acétylcaprolactame, BMM : bromure de méthylmagnésium	67
Tableau 14 – Tableau comparatif et attributif des bandes IR des spectres de nos produits et du spectre de référence.	68
Tableau 15 – Tableau regroupant toutes les données des calculs d'incertitude	75
Tableau 16 – Constitution des formulations P9, P12 et P13.	77
Tableau 17 – Caractéristiques physicochimiques et temps de début de cristallisation des PA-6 obtenus à partir des différentes formulations.	83
Tableau 18 – Tableau des taux de renfort déterminés par pyrolyse pour les plaques composites.	115
Tableau 19 – Tableau des données de cette étude : taux de cristallisation et taux de conversion en fonction de la position dans la plaque (DP : Début Plaque ; MP : Milieu Plaque ; FP : Fin Plaque).	120
Tableau 20 – Tableau regroupant les données de la chromatographie d'exclusion réalisées dans l'HFIP avec calibration au PMMA et double détection (UV/vis et indice de réfraction).	131
Tableau 21 – Modules théoriques et expérimentaux dans le sens transverse aux FV.	135
Tableau 22 – Modules théoriques et expérimentaux dans le sens des FV.	136
Tableau 23 – Comparaison principales propriétés mécaniques.	137
Tableau 24 – Table IR du polyamide-6.	164



Introduction générale :

Les matériaux thermoplastiques (TP) possèdent beaucoup d'avantages en comparaison à leurs homologues thermodurcissables (TD). Leurs coûts sont équivalents voire moindre, ils sont de plus, plus facilement recyclables et possèdent des caractéristiques mécaniques et thermiques voisines pour les TPs de hautes performances. Grâce à cela, ils tendent peu à peu à les remplacer dans des applications diverses telles que l'automobile, l'ameublement, etc.

Cependant, les procédés industriels existants pour la production de composites à matrice TP sont assez restreints et excessivement coûteux. En effet ils sont très énergivores et nécessitent un investissement initial important. Généralement, ces matériaux sont obtenus par compression à chaud ou injection de polymères préalablement synthétisés. La compression à chaud se base sur la fusion et la compression d'une poudre de polymère TP déposée sur un renfort de type tissu (verre ou carbone). Elle possède de nombreux inconvénients, dont l'utilisation de fortes pressions (> 50 bar) et une imprégnation médiocre du renfort. Cela est dû à la haute viscosité des polymères TP fondus (≥ 10 Pa.s). Quant à l'injection, elle repose sur le principe d'introduction à chaud d'un polymère fondu dans un moule contenant un renfort à fibres continues. Cette technique possède les mêmes inconvénients que la précédente.

Il existe également une large gamme de procédés permettant la production de composites à matrices TD. Ces procédés se basent exclusivement sur une polymérisation *in situ* dans le moule. Ils sont, pour la plupart, obtenus par polymérisation de précurseurs liquides injectés. L'un de ces procédés est le « Resin Transfer Molding » (RTM). L'injection s'effectue dans un moule fermé dans lequel un renfort de type tissu a été préalablement installé. L'utilisation de tissus pré-imprégnés et préformés, appelés « pré-preg », est courante car elle facilite le procédé. Après injection des précurseurs et des monomères, le moule est chauffé de façon à atteindre la température de polymérisation (quelques centaines de degrés Celsius) ; après le temps de polymérisation, généralement assez court (< 30 min), la pièce est démoulée. Les procédés utilisés pour la production de tels matériaux n'utilisent pas de fortes pressions. L'utilisation de systèmes réactifs liquides de faible viscosité (< 1 Pa.s) favorise une bonne imprégnation du renfort. Elle améliore ainsi la tenue mécanique du matériau final.

L'objectif de cette thèse est d'adapter le procédé RTM (« Resin Transfer Moulding »), originellement dédié à la fabrication de composites à matrice TD, à la production de composites à matrice TP. Ce procédé présente de nombreux avantages tels que celui d'utiliser des basses pressions (< 10 bar) développées dans un moule fermé et des températures assez faibles ($< 250^\circ\text{C}$). Dans ce cas, le gain d'énergie, l'intérêt écologique, les conditions d'hygiène et sécurité, ainsi que l'intérêt économique présentent des avantages certains.

Il nous faudra pour cela sélectionner une chimie compatible et adaptable à ce procédé. Les critères de choix du système réactif sont les suivants :

- une chimie simple, robuste, compatible et adaptable au procédé

- la viscosité du système réactif injecté doit être faible (<1Pa.s)
- le temps de cycle (remplissage-imprégnation, polymérisation et cadence) doit être optimal et adaptable
- les propriétés des matériaux finaux doivent être maîtrisées

Nous devons également mettre au point un équipement pour réaliser nos expériences dans les conditions les plus proches de celles utilisées pour la production à grande échelle. Cette machine tiendra compte des exigences de la chimie choisie. Elle se basera sur une machine RTM classique tout en offrant une thermorégulation à haute température (jusqu'à 200°C). De plus, les pièces en contact avec le système chimique devront résister aux attaques chimiques du système réactif utilisé. Ce dispositif devra en outre être modulable (variation possible des débits des pompes, utilisation en mono ou bi-composant). Les dosages devront être précis. Toutes ces conditions seront autant de paramètres sur lesquels nous pourrons jouer mais aussi autant de paramètres qu'il nous sera indispensable de maîtriser afin de contrôler le procédé.

Enfin, un travail sur les interfaces renfort/matrice sera effectué. Nous présenterons les stratégies les plus répandues et connues, utilisées pour améliorer les interactions matrice / renfort (poudrage, pré-imprégnation, greffage chimique de compatibilisant). Nous étudierons ensuite succinctement les écoulements à travers le renfort (tissu de verre). Toutes ces études seront menées dans le but d'optimiser le mouillage du renfort afin d'obtenir un produit final aux propriétés physico-chimiques et mécaniques optimales.

Chapitre I : Revue bibliographique :

I.1 La chimie du Polyamide-6 (PA-6) :

Il existe deux grands types de voie de synthèse pour produire du polyamide : la polycondensation et la polymérisation anionique. Nous aborderons la première et décrirons plus en détail la seconde.

I.1.1 La polycondensation :

Ce mode de synthèse est le plus usité pour la production industrielle du polyamide-6. En effet, elle se base sur une chimie très simple et relativement facile à mettre en œuvre d'un point de vue procédé. Cette synthèse se fonde sur la réaction d'un acide sur une amine, c'est la réaction d'amidification. Il s'agit de l'attaque nucléophile du doublet libre de l'azote sur le carbone rendu électrophile par la fonction acide. Il s'en suit la formation d'un groupement amide et la libération d'une molécule d'eau. Ce principe assez simple n'exige qu'une température de réaction assez élevée, et qu'on élimine l'eau au fur et à mesure de sa formation pour déplacer l'équilibre thermodynamique dans le sens de la formation du polyamide. Elle peut se faire suivant deux méthodes : soit à partir d'un diacide ajouté à une diamine (cas n°1 : **Figure 1**), soit à partir d'un acide aminé (acide et amine sur la même molécule) (cas n°2 : **Figure 3**). La polycondensation émet aussi des composés volatils (vapeur d'eau essentiellement) qui peuvent rendre le matériau final poreux s'ils ne sont pas évacués.

Dans le cas n°1, la conservation de la stœchiométrie au cours de la réaction est très importante pour pouvoir atteindre des taux de conversion élevés (>95%) [1]. Dans le cas du polyamide 6-6 on utilise un sel, l'adipate d'hexaméthylènediamine provenant de la salification de l'hexaméthylènediamine (HMD) et de l'acide adipique. Cette réaction nécessite des hautes températures (>210°C) et des pressions comprises entre 1 et 2 MPa [2]. De plus, le procédé global de synthèse de polyamide 6-6 par cette voie (étape de salification comprise), entraîne de nombreuses phases de lavage et de purification, ce qui rend le procédé long et onéreux. Il y a de surcroît formation d'eau, eau qu'il est indispensable d'éliminer au fur et à mesure de la synthèse pour accroître le taux de conversion. Cette eau polluée nécessite des traitements afin de la purifier pour pouvoir soit la réutiliser, soit l'évacuer. Ce procédé exige, par ailleurs, un contrôle du pH permanent. En effet, si celui-ci devient trop acide ou, au contraire, trop basique, la réaction s'arrête. L'origine provient de la formation soit d'un di-ammonium très peu réactif (milieu acide) soit on observe la déprotonation des OH portés par les groupements acide (milieu basique), l'espèce O^- étant un très mauvais groupe partant.

Le schéma généralement admis dans la littérature pour décrire la polycondensation bi-composant aboutissant à un polyamide est reporté sur la **Figure 1**.

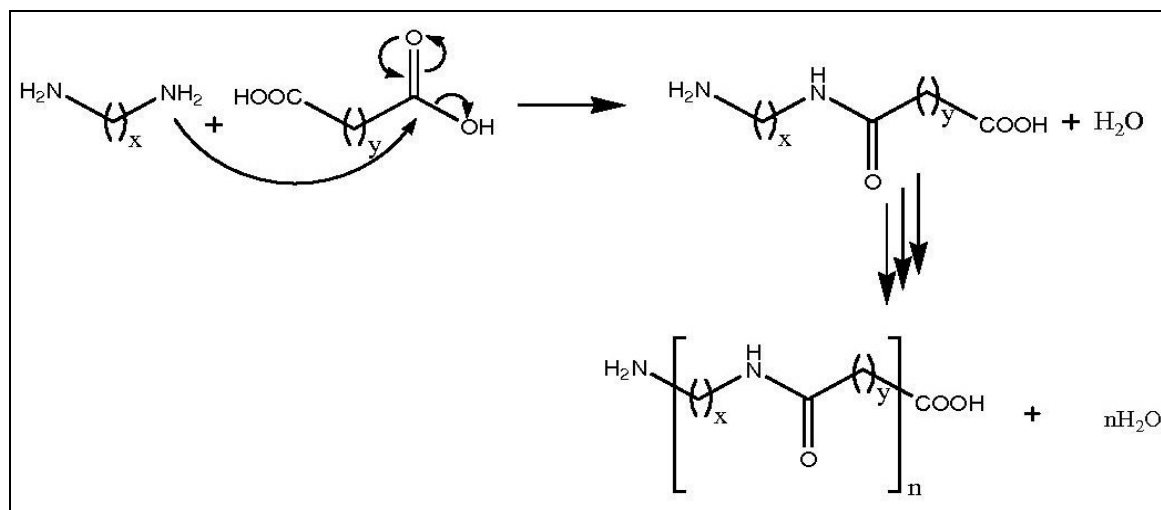


Figure 1 - Polycondensation d'un diacide et d'une diamine.

Cette réaction est assez longue (quelques heures) dès que l'on veut obtenir des masses molaires importantes (~40 000g.mol).

Cependant le polyamide 6-6 peut aussi être obtenu de façon industrielle à partir de la réaction entre l'acide hexanedioïque (=acide adipique) et l'hexaméthylènediamine sans l'étape de salification citée ci-dessus.

Cette polymérisation se fait en trois étapes [3-8]. La première : la prépolymérisation, qui consiste à produire des oligomères. La deuxième étape consiste à polymériser ces oligomères. Et enfin la dernière s'appelle étape de finition. Elle s'appuie sur une post polycondensation pour augmenter les masses au maximum et augmenter le degré de conversion. Entre chacune de ces étapes, le condensat est extrait et lavé, ce qui rend cette technique chère et assez lourde à mettre en place.

Le cas n°2 est moins utilisé industriellement, mais semble plus « prometteur » en terme de développement durable. Cependant les composés sont, pour la majorité d'entre eux, difficiles et coûteux à produire ou à extraire mais aussi très toxiques. A cela vient s'ajouter le fait que ce sont des composés souvent moins stables que ceux utilisés dans le cas précédent et donc ne résistant pas aux hautes températures ni aux fortes pressions. Il existe dans la littérature des travaux sur la polycondensation du polyamide-6 à partir de l'acide aminocaproïque [9-10] (Figure 2). Dans cette réaction aussi le pH doit être parfaitement contrôlé.

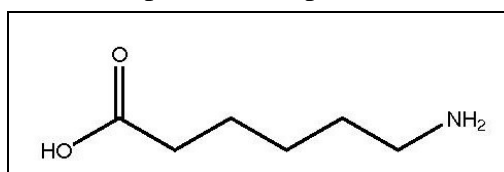


Figure 2 - Acide aminocaproïque.

Les travaux de Bazarov [11] décrivent cette réaction à basse température (~200°C). A ces températures, la réaction est très longue (quelques dizaines d'heures). Le mécanisme

réactionnel de ce type de polycondensation, communément décrit dans la littérature, est détaillé dans la **Figure 3** ci après.

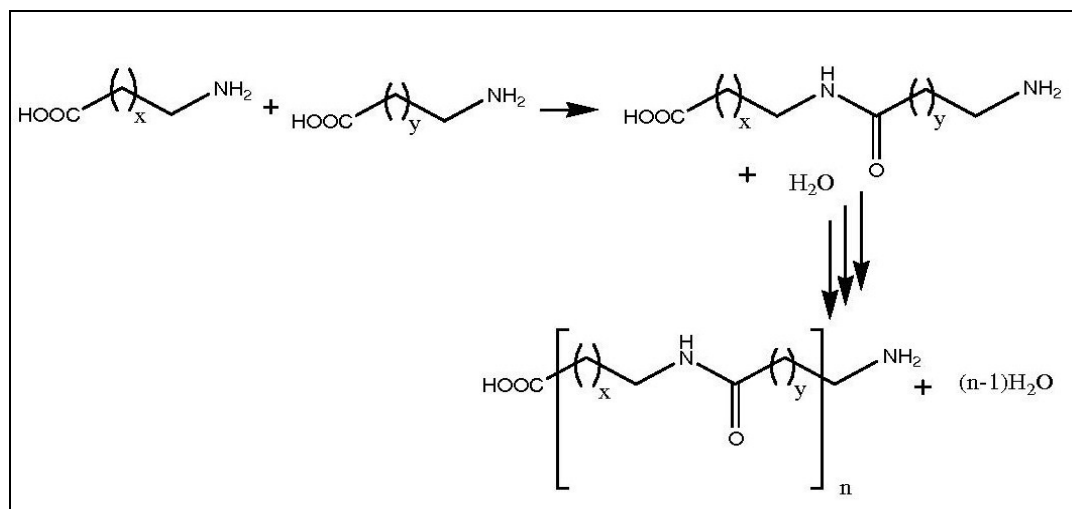


Figure 3 - Polycondensation d'un polyamide à partir d'un acide aminé.

La technique de post polymérisation est fréquemment utilisée afin d'augmenter les masses molaires et les taux de conversion. Cette post polymérisation consiste en un recuit pendant un certain temps (souvent assez long) dans une gamme de température adaptée. Durant cette post polymérisation on peut ajouter des additifs tels que des plastifiants, des retardateurs de feu etc. qui se retrouvent en surface du matériau. Cette technique rend le procédé d'autant plus complexe et onéreux.

La polycondensation n'est pas vraiment adaptée pour produire industriellement des matériaux par injection. En effet elle nécessite des températures et des pressions élevées entraînant un coût d'investissement et d'utilisation très élevé. De plus, une purification ainsi qu'une post polymérisation sont recommandées pour obtenir des matériaux performants, ce qui rend le procédé d'autant plus complexe et par conséquent coûteux et lent. A cela viennent s'ajouter des temps de réaction excessivement longs imposant des cadences très faibles. Pour finir, l'émission de composés volatils provoquant la porosité du matériau final achève cette longue liste. La polymérisation anionique par ouverture de cycle est plus appropriée à l'injection réactive.

1.1.2 La polymérisation anionique par ouverture de cycle (AROP) :

Ce type de synthèse est connu depuis quelques années déjà, mais peu utilisé dans l'industrie. En effet, la chimie de cette polymérisation est très complexe et les mécanismes la régissant ne sont pas encore clairement établis. De plus les polymérisations anioniques sont réputées être très sensibles à la présence d'hydrogènes labiles (H_2O , $-OH$ etc.) ainsi qu'à l'oxygène de l'air [12-18]. Les sites actifs, permettant cette polymérisation, sont des atomes porteurs de charges négatives hautement réactives dus à la basicité de ces composés

(pKa compris entre 25 et 50). Ces sites actifs sont très friands d'hydrogènes facilement captables et possédant une électropositivité marquée. La taille du contre-cation joue également un rôle important dans la vitesse de la réaction. Plus celui-ci sera petit et plus il sera mobile, et plus la réaction sera rapide. A ce phénomène vient s'ajouter celui de la complexation du cation de l'amorceur avec l'activateur [19-21]. La vitesse de polymérisation dépendra aussi de cette complexation. Plus le cation se complexera vite et plus ce complexe sera stable, plus le site actif (charge négative) sera dégagé et donc favorisera l'attaque électrophile et accélèrera de ce fait la polymérisation. Enfin cette polymérisation s'amorce grâce à une base souvent très forte de type amidure : composés organométalliques (alkyl métal, alkyl métal hydroxyde, grignards), alcoolates, carbamate, alkoxyde, etc. [17], dont la manipulation et le stockage nécessitent des précautions contraignantes, ce qui engendre un investissement en équipement de sécurité très important. Le matériel en contact avec ces produits doit également être résistant et adapté, ce qui engendre des surcoûts. De plus, comme quasiment tous les types de polymérisation, la polymérisation anionique par ouverture de cycle est soumise à une compétition entre la cristallisation et l'accroissement des chaînes. La cristallisation commence quand les chaînes de polymères ont atteint la taille critique nécessaire au début de cristallisation. Cette compétition intervient dans la gamme des températures de synthèse (130°C à 170°C). Elle aura une grande influence sur la viscosité, les temps d'injection, les masses molaires du matériau final et sur la cinétique de la réaction. Ce phénomène permet de jouer sur les temps et ainsi d'adapter la « chimie » au procédé et à la taille des pièces à fabriquer. Ce phénomène est régi par deux paramètres (la température de synthèse, les concentrations en réactifs) qu'il est indispensable de maîtriser pour pouvoir contrôler le procédé.

Ces polymérisations se font, généralement, grâce à trois composants : le monomère, l'activateur et l'amorceur. Plusieurs systèmes sont décrits dans la littérature [17, 19, 22-23]. Deux d'entre eux sont fréquemment utilisés et comparés dans de nombreux travaux [15, 17, 19, 24-25]. Ils sont basés sur la chimie d'un amide cyclique peu onéreux, facile d'utilisation, et qui n'est autre que la forme condensée de l'acide aminé déjà cité ci dessus : l' ϵ -caprolactame (CL).

1.1.2.1 Système à base de caprolactamate de sodium

- Description des systèmes :

Ce système (système 1) se base sur trois composants (**Figure 4**), le caprolactame (monomère), le caprolactamate de sodium (amorceur) et l'hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame (activateur ; diisocyanate bloqué). Ce système est décrit dans de nombreux travaux [15, 17, 19, 23-25].

Ce système est des plus connus et des plus étudiés, il est commercialisé par la société BRÜGGEMAN CHEMICAL (noms commerciaux : « Bruggolen C10 », « Bruggolen C20 », « Bruggolen C20P »). Ce système est facile d'utilisation puisqu'il se présente sous la forme de deux pots contenant les 3 composés. L'un contient un mélange de caprolactame (monomère) et caprolactamate de sodium (amorceur ; 17-19% dans le caprolactame ; Bruggolen C10 ; cf. fiche technique en annexe 1). L'autre contient un mélange de caprolactame et de diisocyanate bloqué (activateur ; 17% dans le caprolactame ; Bruggolen C20 ; cf. fiche technique en annexe 2). Ces composants sont présents à l'état solide à la température ambiante. Il est préconisé de les fondre aux alentours de 110°C, de mélanger les deux avant l'injection dans le moule, de le chauffer entre 140 et 160°C et d'attendre une dizaine de minutes pour pouvoir démouler. A l'état fondu, ces composants possèdent une viscosité très faible (quelques dizaines de mPa.s), ce qui les rend aptes à être injectés à basse pression. C'est également le système qui est le plus décrit dans la littérature. Van Rijswijck et al. décrivent des temps de réactions compris entre 2 et 30 min pour des taux de conversion supérieurs à 95% et ce en modifiant les concentrations des différents constituants et la température de réaction [19].

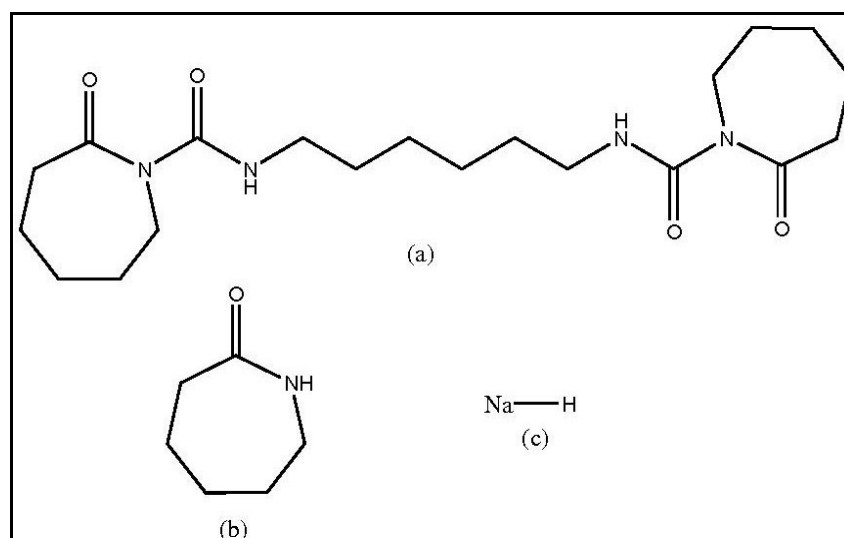


Figure 4 – (a) hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame, (b) caprolactame, (c) hydrure de sodium.

Le mécanisme réactionnel est très peu décrit. Cependant, Cimini et al. apportent une réponse dans leurs travaux sur l'étude mécanistique et cinétique de polymérisation anionique de l' ϵ -caprolactame en détaillant le mécanisme de la réaction [26]. Il décompose ce mécanisme en 2 étapes. La formation de l'anion caprolactamate par l'attaque de l'hydrure de sodium sur le caprolactame (Figure 6) est tellement rapide qu'il ne la considère pas comme étape. Cette réaction dégage du dihydrogène et est très exothermique, comme toutes les réactions acido-basiques. Selon ces travaux, la première étape serait l'attaque nucléophile de cet anion sur le carbonyle du diisocyanate bloqué. Hashimoto et al. apportent une information supplémentaire sur ce mécanisme en montrant dans leur travaux que cette première attaque se fait sur le carbonyle endocyclique, celui-ci étant le plus réactif [24]. La seconde étape serait l'accroissement de la chaîne par le jeu de déprotonations et attaques nucléophiles. Le

mécanisme de cette réaction pourrait donc être décrit comme celui présenté sur la **Figure 7**. Van Rijswijk et al. incluent l'étape de formation du sel de caprolactamate dans celles du mécanisme, portant ainsi, leur nombre à trois [19]. Leurs travaux suggèrent un phénomène de complexation entre le cation et l'activateur (**Figure 5**). En effet, cette complexation faciliterait l'attaque nucléophile du caprolactamate en dissociant le complexe ionique formé par l'anion caprolactamate et le cation métallique qui possède une constante de dissociation assez faible ($6.7 \cdot 10^{-5}$ mol/l à 150°C). Ce même phénomène est décrit par Jaroslav et al. pour le système à base de caprolactamate de magnésium ainsi que dans les travaux de Puffr et al. qui étudient plusieurs types de cations métalliques [20-21]. L'énergie d'activation calculée et mesurée par Davé et al. est voisine de 63 kJ/mol [27].

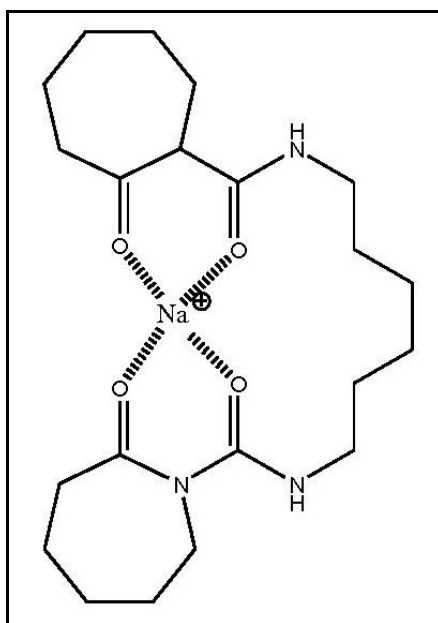


Figure 5 – Complexe dicarbamoyl/Na+.

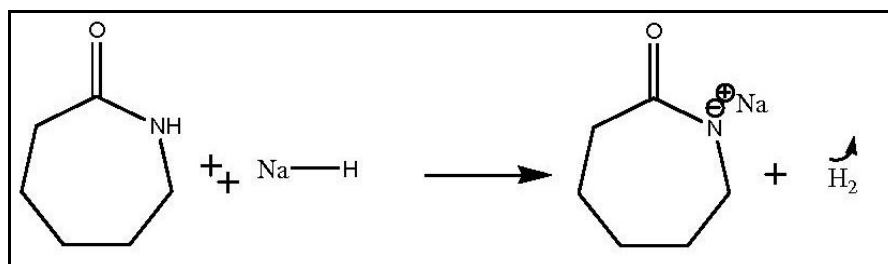


Figure 6 – 1^{ère} étape : Formation de l'anion caprolactamate de sodium.

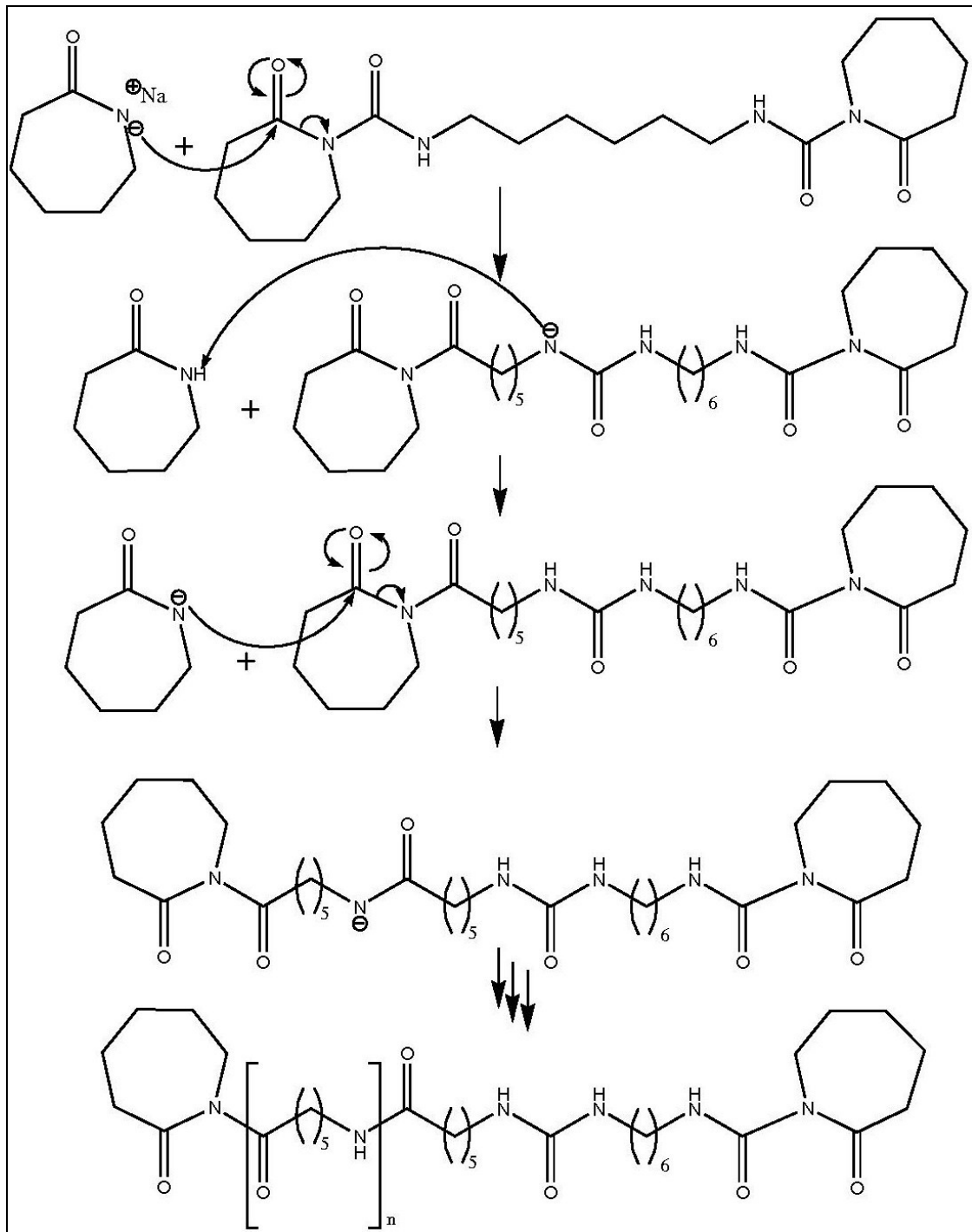


Figure 7 – 2^{ème} étape : Propagation de la charge et polymérisation.

- Limites de ce système:

La première limitation importante de ce système vient de l'eau. L'humidité est très néfaste pour cette polymérisation. Comme expliqué ci-dessus, la présence de protons labiles et faiblement liés inhibe la réaction en réagissant avec l'amorceur et l'activateur. Ce phénomène engendre donc des contraintes de séchages importantes du monomère, qui est de surcroît très hygroscopique, afin atteindre les 2 ppm d'eau conseillés. De plus, la fiche technique conseille

aussi de réaliser cette synthèse sous atmosphère inerte (sous azote ou argon). Le système réactif possède une durée de vie à chaud de quelques dizaines de minutes avant dégradation. Une autre limitation de ce système vient de l'utilisation de produits hautement corrosifs à base de sodium.

1.1.2.2 Système à base de caprolactamate de bromure de magnésium :

- Description du système :

Ce système (système 2) se compose de l' ϵ -caprolactame (monomère) de l'acétylcaprolactame (activateur) et de bromure de méthyle magnésium (amorceur) (**Figure 8**).

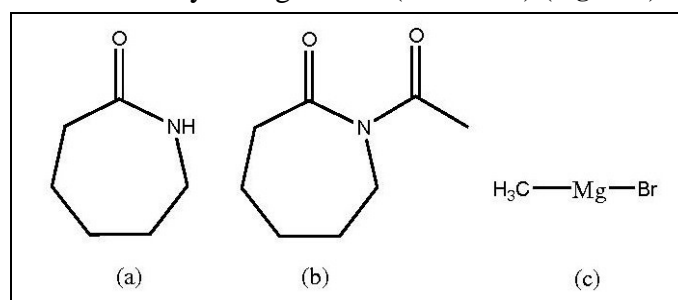


Figure 8 - (a) ϵ -caprolactame, (b) acétylcaprolactame, (c) méthyle de bromure de magnésium

Le mécanisme de polymérisation est bien décrit d'une façon générale, mais les détails (espèces formées, réversibilité de certaines étapes) ne sont pas encore très bien connus. Il existe selon la littérature des équilibres entre différentes espèces qui rendent l'étude du mécanisme réactionnel complexe. Le mécanisme simplifié généralement admis [15, 17-19, 23-24] est décrit sur la **Figure 9**. Il se base sur le même principe que pour le système précédemment décrit. Il s'agit en effet dans un premier temps de la formation du sel de caprolactamate de magnésium. Il s'ensuit l'attaque nucléophile de l'anion sur le carbonyle endocyclique du *N*-acétyl caprolactame (activateur), comme l'indiquent Hashimoto et al. dans leur travaux [24].

Cette attaque et les suivantes sont également facilitées par le phénomène de complexation entre le cation métallique et l'activateur comme le décrivent dans leurs travaux Jaroslav et al. [21]. Cette réaction nécessite une énergie d'activation comprise entre 10 et 15 kcal/mol (soit 41,8 kJ et 62 kJ/mol) selon les travaux de Lin et al [28]. Cette énergie d'activation est calculée à partir d'un modèle cinétique détaillé dans ces travaux. Compte tenu de cette énergie, et pour mener à bien cette réaction, on doit se placer à des températures comprises entre 140 et 190°C. Dans le livre rédigé par Davé et al. on retrouve des valeurs d'énergie d'activation proches de 46 kJ/mol pour ce système [27]. On obtient d'après la littérature un taux de cristallinité maximum à 145°C [29], le taux de cristallisation d'un polyamide pouvant aller de ~5 à ~40% dans les cas extrêmes [30]. Aux alentours de 145°C, on assiste à une compétition entre cristallisation et accroissement des chaînes du polymère. Si on effectue la polymérisation en dessous de 145°C, elle sera relativement rapide mais on obtiendra des

chaînes relativement courtes avec des taux de cristallinité importants. En revanche, cette cristallisation sera plus lente à une température supérieure à 145°C. Ainsi, la réaction génère des chaînes plus longues et un taux de cristallisation plus faible [31].

- Limites de ce système :

Ce système est moins sensible à l'eau que celui à base de caprolactamate de sodium [27]. De plus, il peut être stabilisé par ajout de laurylactame. Mais cette copolymérisation entraîne une perte de propriétés mécaniques [17]. Le polyamide obtenu a tendance à absorber de l'eau (jusqu'à 10% en masse) [32-33]. L'eau joue le rôle de plastifiant du polymère final obtenu. Ce phénomène est observé dans le cas de composites renforcés par des fibres courtes de verre et de carbone [34].

La deuxième limitation vient de la forte basicité de l'amorceur. On doit, de plus, conserver cette basicité pour mener à bien la polymérisation. Cela entraîne l'utilisation de matériels résistants à la corrosion et donc beaucoup plus onéreux.

La troisième limitation de ce système vient de l'utilisation de magnésium, métal pouvant être toxique pour l'homme à forte dose. Cependant, on peut surmonter cette limitation par l'utilisation de matériel de sécurité adapté ainsi que par l'utilisation de petites quantités de ce produit. De plus, des précautions importantes devront être prises lors de la manipulation.

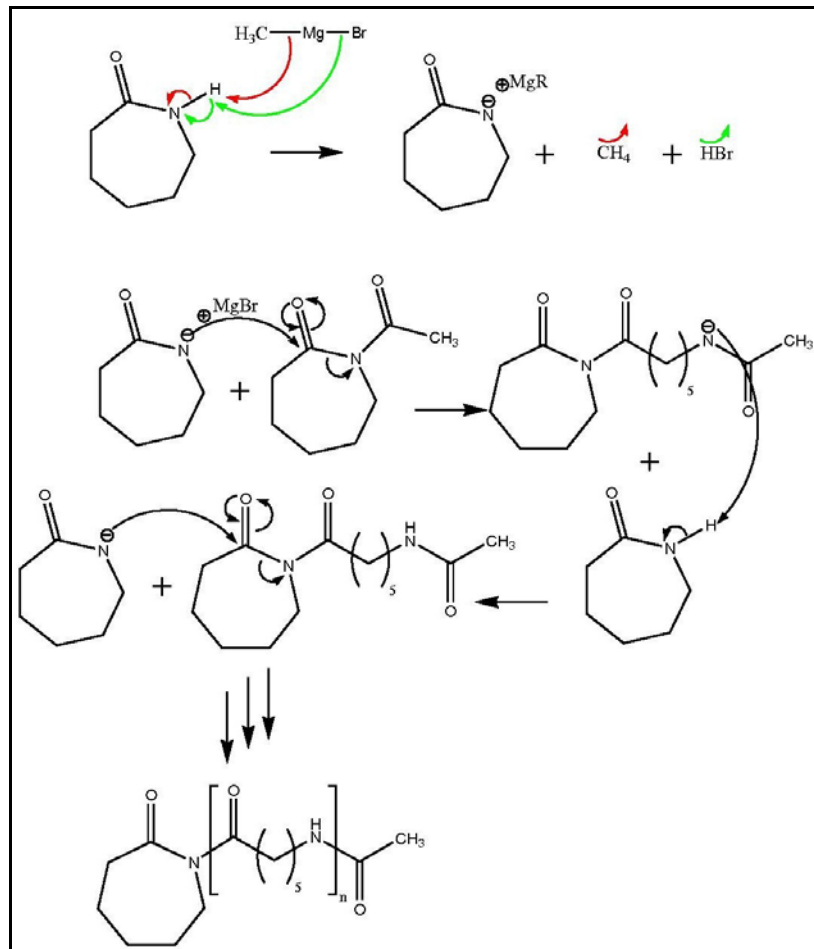


Figure 9 - Mécanisme de la polymérisation anionique par ouverture de cycle appliqué au système 1.

1.1.2.3 Comparaison de ces deux systèmes :

L'influence du type de système, des concentrations en réactif et de la température sur le taux de conversion et la cinétique de la polymérisation anionique par ouverture de cycle a été largement décrite dans la littérature.

- Choix du système en fonction des cinétiques et des conversions:

Les travaux de Van Rijswijk et al. décrivent et confrontent les deux systèmes précédemment cités. En effet, ils relient la dépendance de la cinétique des polymérisations et des taux de conversion au choix des systèmes réactifs (**Figure 10**) [19].

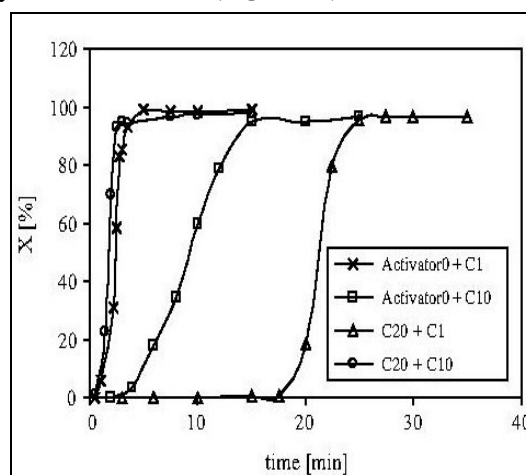


Figure 10 –Influence de la nature du système réactif sur la conversion et la cinétique de polymérisation anionique par ouverture de cycle (AROP) de l'ε-caprolactame à 150°C [19].

Type	Nom Commercial	Nom chimique
Activateur	Activator0	N-acétylcaprolactame
Activateur	C20	Hexaméthylène 1-6 dicarbamoylcaprolactame
Amorceur	C1	Caprolactamate de bromure de magnésium
Amorceur	C10	caprolactamate de sodium

Tableau 1 – Nomenclature générales et type des différents composés chimiques.

Sur la **Figure 10**, on observe que certains couples « activateurs+amorceurs » donnent lieu à des temps de polymérisation très élevés (<5min), c'est le cas des couples : « Activator0+C1 » et de « C20+C10 », alors que d'autres donnent lieu à des temps plus faibles (de 10 à 20 min), c'est le cas des couples : « Activator0+C10 » et « C20+C1 ». Ce graphique nous montre qu'il est possible d'adapter la chimie en fonction du temps du procédé visé. En effet, on choisira un couple « activateur+amorceur » en fonction du temps nécessaire au remplissage du moule.

L'explication de ce phénomène réside dans la formation de complexes entre le métal de l'amorceur et l'activateur. Le **Tableau 2** recense les différentes combinaisons pour la formation de tels complexes. Ces résultats montrent que lorsqu'il y a formation d'un complexe, la cinétique de polymérisation est plus rapide que lorsqu'il n'y a pas de formation ou qu'elle advient tardivement (cas « C20+C1 »). Cela vient appuyer ce qui a été dit précédemment sur le dégagement de la charge négative, qui est facilité par la formation du complexe et qui, de ce fait, favorise l'attaque nucléophile et accélère la polymérisation ; sachant que c'est la première phase, appelée « étape d'amorçage », qui est l'étape cinétiquement déterminante.

AMORCEURS /	Caprolactamate de sodium « C10 »	Bromure de caprolactame magnésium « C1 »
ACTIVATEURS N-acétylcaprolactame « Activator0 »	Pas de formation de complexe	Formation d'un complexe
Hexaméthylène 1-6 dicarbamoylcaprolactame « C20 »	Formation d'un complexe	Pas de formation de complexe

Tableau 2 – Formation de complexe entre activateur et le cation métallique de l'amorceur en fonction des systèmes [19].

La **Figure 10** montre également que la conversion est faiblement affectée par le choix du couple « activateur+amorceur ». En effet, elle reste située entre 96 et 100%, quel que soit le couple choisi.

- Choix du système en fonction des propriétés mécaniques du matériau final:

Ces mêmes travaux donnent une comparaison entre les propriétés mécaniques des polyamides-6 (PA-6) obtenus par polycondensation et par polymérisation anionique par ouverture de cycle.

	Anionci PA-6		Hydrolytic PA-6		Star-branched PA-6
	DAM	Conditioned ^a	DAM	Conditioned ^a	Conditioned ^a
Tensile strength (Mpa)	75	55	85	65	52
Flexural Modulus (Gpa)	3.0	2.2	2.3	0.7	1.2
Elongation at break (%)	10	25	10	350	59
Density (g/cm ³)	1.14	1.14	1.15	1.14	-
Shore D	82	78	78	65	-
Equilibrium water absorption (%)					
23°C, 50% RH	-	3.5	-	2.0	-
23°C, 100% RH	-	9.0	-	6.5	-
Melting point by DSC (°C)	220	220	215	215	208

^a 23°C, 25% RH. DAM, dry as moulded; RH, relative humidity

Tableau 3 – Comparaison des propriétés mécaniques de polyamides-6 obtenus par différentes voies de synthèse [19].

Le **Tableau 3** compare les propriétés mécaniques des (PA-6) obtenus par les deux grandes voies décrites précédemment, ainsi que pour le polyamide-6 branché en étoile. Le PA-6 branché est obtenu lorsqu'on ajoute une trop grande quantité d'amorceur et d'activateur [19]. On constate qu'ils ont quasiment les mêmes propriétés, sauf dans le cas de l'élongation à la rupture, où le polyamide obtenu par polycondensation est 14 fois plus élevé que celui obtenu par voie anionique après post polymérisation. Ces différences de propriétés s'expliquent par une plus grande cristallinité, une taille de cristaux moindre et des masses molaires de chaînes supérieures pour le PA-6 obtenu par voie anionique [19]. De plus, dans le cas de la polycondensation, on peut réaliser une post polymérisation efficace alors que la post polymérisation d'un PA-6 obtenu par voie anionique n'est pas possible. En effet, pour que l'on puisse post polymériser, il faut que les bouts de chaînes soit réactivables facilement (fonction amine ou acide dans le cas d'un PA), ce qui n'est pas le cas dans la polymérisation anionique. Les bouts de chaînes, dans ce dernier cas, sont soit un cycle caprolactame, soit un acétyle en fonction de l'activateur choisi. Le **Tableau 4** extrait des travaux d'Udipi et al. regroupe les valeurs des masses molaires, les taux de conversion et les temps de réaction selon le type d'amorceur utilisé [17]. On peut ainsi comparer l'effet des deux amorceurs, décrit précédemment, en l'associant au même activateur, le caprolactamate de magnésium.

- Influence des concentrations en réactif sur la cinétique et les masses molaires :

D'après les travaux de Van Rijswijk et al., plus on augmente la quantité d'activateur (hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame) et d'amorceur (caprolactamate de magnésium), plus la réaction est rapide (**Figure 11**). On peut également moduler la vitesse de cette réaction en jouant sur les quantités de l'un ou l'autre de ces réactifs. Cependant, plus on augmente les concentrations de ces deux composés, moins la conversion finale est importante (**Figure 12**). Cependant elle reste supérieure à 96%.

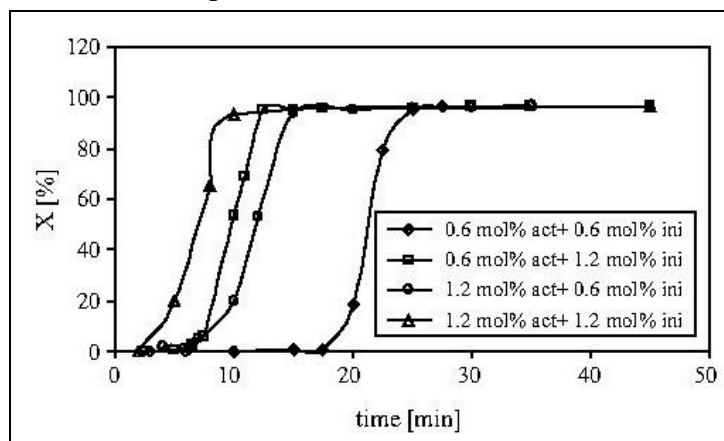


Figure 11 – Vitesse de la réaction en fonction de différentes concentrations du système C1+C20 à 150°C [19]

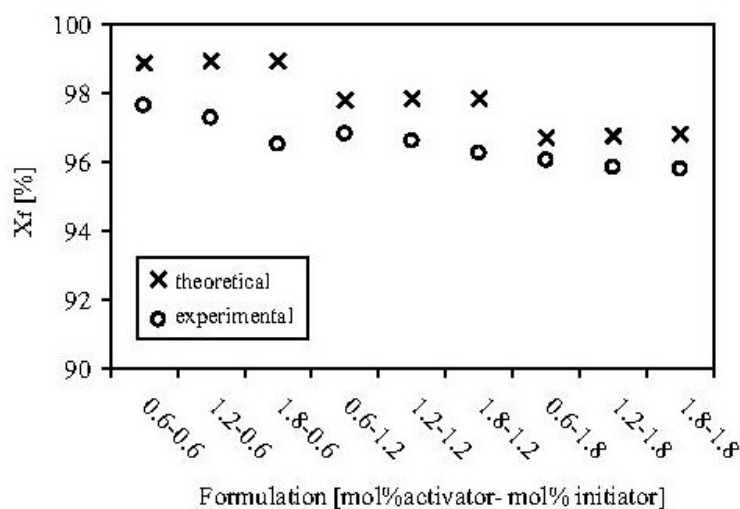


Figure 12 – Conversion finale de la réaction en fonction de différentes concentrations du système C1+C20 à 150°C [19]

Table 1 Effect of initiator type and concentration on polymerization time, monomer conversion, and polymer molecular weight

Initiator ^a	Polymerization time (min)	Conversion (%)	Measured M_w^b mol wt (kg.mol ⁻¹)	Measured M_n^b mol wt (kg.mol ⁻¹)
<i>N</i> -Acetylcaprolactam				
2.0	9.0	84.0	92.6	56.6
3.5	5.0	90.0	66.9	32.3
5.0	3.0	93.0	50.3	22.6
Isophthaloyl-bis-caprolactam				
2.0	5.0	84.0	82.0	56.6
3.5	2.5	90.0	106.0	32.3
5.0	1.5	93.0	124.0	22.6

^ammol.mol⁻¹ of caprolactam

^b M_w =weight average molecular weight. Measured values of M_w , number average molecular weight, are not listed because of end molecular weight limiting factor when using s.e.c/LALLS

Tableau 4 – Effet du choix de l'amorceur couplé au bromure de méthyle magnésium et de la concentration sur le temps de polymérisation, la conversion et la masse molaire moyenne du polymère à 160°C [17].

Le **Tableau 4** donne le temps de polymérisation, le taux de conversion et la masse molaire déterminée et calculée en fonction du type d'amorceur et de sa quantité. Ce tableau a été réalisé en prenant comme activateur le bromure de méthyle magnésium. Il nous montre que les deux types d'amorceurs ont une même influence sur le temps de polymérisation et la conversion, alors qu'ils influencent différemment les masses molaires. En effet, plus on mélange une quantité d'amorceur importante (2 à 5 mmol par mol de caprolactame) au bromure de magnésium, plus les temps de polymérisation diminuent. Ils passent de 9 à 3 min pour le N-acétylcaprolactame et de 5 à 1,5 min pour l'isophthaloyl-bis-caprolactame à 160°C. Il en va de même pour la conversion qui augmente, en passant de 84% à 93% pour les deux types d'amorceurs utilisés. Les masses molaires, quant à elles, passent de 92,6 kg/mol à 50,3 kg/mol dans le cas du N-acétylcaprolactame, alors que dans le cas de l'isophthaloyl-bis-caprolactame ces masses molaires passent de 82 kg/mol à 124kg/mol. Ces dernières valeurs sont en contradiction avec les calculs théoriques de masse molaire qui indiquent que, comme dans le cas du N-acétylcaprolactame, les masses molaires devraient diminuer avec le taux

d'amorceur et non augmenter. Les auteurs expliquent cela par un phénomène de branchement qui intervient dans ce cas. En effet, lors de l'ajout d'une grande quantité d'amorceur bi-fonctionnel (cas de l'isophthaloyl-bis-caprolactame), il y a formation rapide d'un grand nombre d'ions caprolactamates qui viennent attaquer les chaînes formées ou en cours de formation. Dans le cas du N-acétylcaprolactame, la cinétique est plus lente. Les auteurs associent ce phénomène à la précipitation et à la cristallisation à 160°C. Ils observent une diminution de la mobilité des sites actifs et la possibilité d'attaque de ces sites, engendrant ainsi une masse molaire plus faible.

- Influence de la température de polymérisation sur la conversion et le taux de cristallinité :

D'après les travaux de Van Rijswijk et al., la température à laquelle on effectue la polymérisation a une grande influence sur les propriétés finales du polymère [35]. En effet, si on se place à des températures différentes, de 130 à 180°C, on peut obtenir des taux de cristallinité allant de 30 à 50% et donc influencer sur les propriétés finales du matériau (**Figure 15**). Pour réaliser leurs synthèses, ils ont utilisé une machine spécialement conçue pour l'étude de ces systèmes. Il s'agit d'une unité de mélange appelée « Mini Mixing Unit 'MMU-TU Delft' (Bronk Industrial, NL). Elle se compose de deux cuves chauffantes reliées à une pompe qui aboutit à un unique mélangeur statique. Ces cuves peuvent être mises sous vide et sous courant d'azote. Un mélange monomère/activateur dans une cuve et un mélange monomère/amorceur dans l'autre cuve sont fondus à 110°C. Ces deux mélanges sont dégazés pendant 15min sous une pression de 100 mbar. La **Figure 13** représente la machine et le moule inox utilisés pour ces expériences.



Figure 13 – Machine et moule utilisés par VAN RIJSWIJK et al [19, 35-39]

La température de polymérisation possède une influence sur de nombreux facteurs. Le premier est la cinétique de polymérisation. La **Figure 14** nous montre que plus la température est élevée plus la réaction est rapide (dans le cas d'un mélange de bromure de méthyle magnésium avec le composé bi fonctionnel). A 160°C, la réaction met un peu moins de 10

min pour atteindre une conversion d'environ 95% alors qu'à 140°C, cette même réaction met un peu plus de 20 min avant d'atteindre le même taux de conversion.

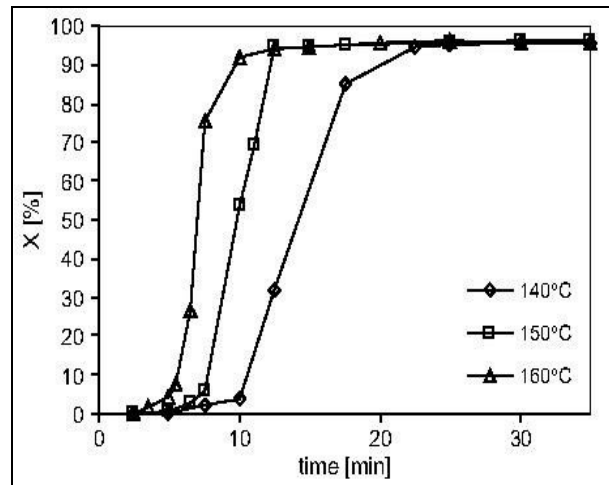


Figure 14 – Relation temps conversion en fonction de différentes températures pour le système de caprolactamate de bromure de magnésium + l'isophthaloyl-bis-caprolactame [35]

La **Figure 14** nous permet d'observer également la présence de deux étapes. La première est lente, et va de 0 à 10% de conversion, elle est mise à profit pour l'infusion du système dans le moule et mouiller le renfort. La seconde va de 10 à 98% de conversion, elle est qualifiée d'étape de « cuisson » et permet la réaction du système.

Le second paramètre sensible à la température est le taux de cristallinité et la température de fusion du polyamide-6 résultant du système caprolactamate de bromure de magnésium associé à l'isophthaloyl-bis-caprolactame. Comme nous l'indique la **Figure 15**, plus la température de synthèse est élevée, plus le taux de cristallinité ainsi que la température de fusion du PA-6 sont faibles. En effet, pour une réaction effectuée à 140°C, les valeurs du taux de cristallinité (X_c) et de la température de fusion (T_f) sont respectivement de l'ordre de 42,2% et 218°C. En revanche, pour une synthèse à 170°C, ces valeurs diminuent pour atteindre un ordre de grandeur de 33% et 214°C respectivement.

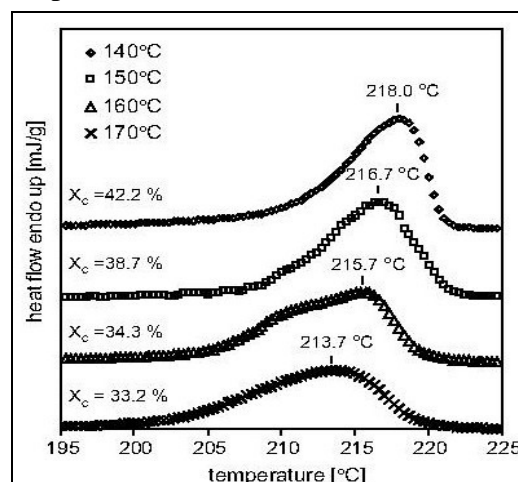


Figure 15 – Taux de cristallinité et température de fusion en fonction de différentes températures de polymérisation pour le système : caprolactamate de bromure de magnésium+ l'isophthaloyl-bis-caprolactame [35]

La masse molaire, à son tour, est influencée par la température. La **Figure 16** représente l'évolution de la masse moyenne viscosimétrique du PA-6 en fonction de la température de synthèse. On observe une augmentation des masses lorsqu'on élève la température. Ceci est à pondérer par le phénomène de branchement décrit précédemment, car on ne connaît pas la part de PA-6 branché et son influence sur l'augmentation de cette masse.

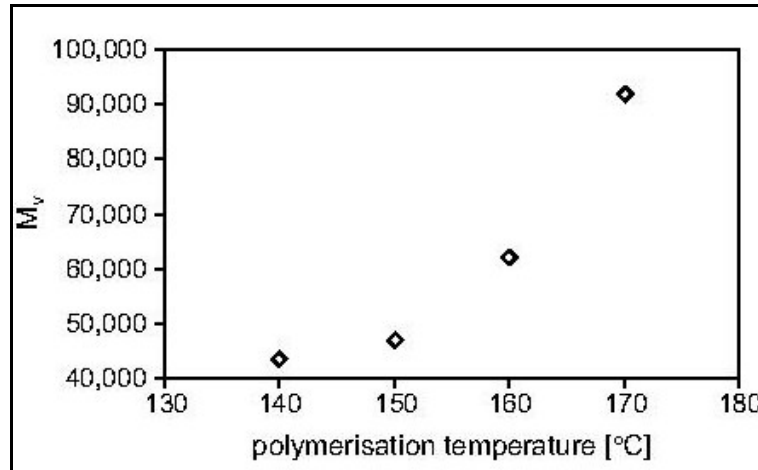


Figure 16 – Masse moyenne viscosimétrique en fonction de la température de synthèse pour le système : caprolactamate de bromure de magnésium+ l'isophthaloyl-bis-caprolactame [35]

I.2 Les procédés en moule fermé dits « traditionnels »:

I.2.1 “Resin Transfer Molding” (RTM.):

Le RTM est un procédé utilisé pour la production de composites à matrice therm durcissables. Il consiste à injecter sous faible pression (<10bars) un système très peu visqueux (0,1 à 1 Pa.s ; monomère et activateur) à froid dans un moule fermé et chauffé, dans lequel le renfort est prédisposé et peu comprimé (**Figure 17**). Le moule est ensuite maintenu à température ou chauffé pour que la réaction de polymérisation ait lieu [40]. On doit exercer sur le moule une pression suffisante pour assurer son étanchéité, sans toutefois qu'elle soit trop élevée. Les moules sont souvent d'un coût assez faible, ce qui rend ce procédé très attrayant d'un point de vue économique [41]. De plus, on peut utiliser ce procédé pour une très large gamme de pièces [42-43]. Le renfort se présente généralement sous la forme d'une structure de fibres longues sèches (mat ou tissu). Ce procédé comporte néanmoins quelques inconvénients. Le premier vient de la faible pression lors de l'injection du système qui peut induire la formation de vide et de bulles. La seconde limitation vient des temps de remplissages du moule qui sont en général assez longs [40]. Ceux-ci dépendent de nombreux paramètres tels que la viscosité du système, la géométrie et le taux de renfort, les interactions entre celui-ci et la matrice, la taille du moule, etc. Ce temps peut être une limite pour des cadences élevées. Il existe d'autres procédés tels que le RIM (bien que celui ne présente pas

de renfort), le S-RIM ou l'injection qui permet des cadences très élevées. La fraction volumique moyenne en fibre généralement observée dans le RTM est comprise entre 50 et 60%. La dernière des limitations vient du nombre élevé de rebuts. En effet, la faible reproductibilité de ce procédé entraîne une finition plus ou moins bonne des pièces et donc un rebut assez important de pièces [44].

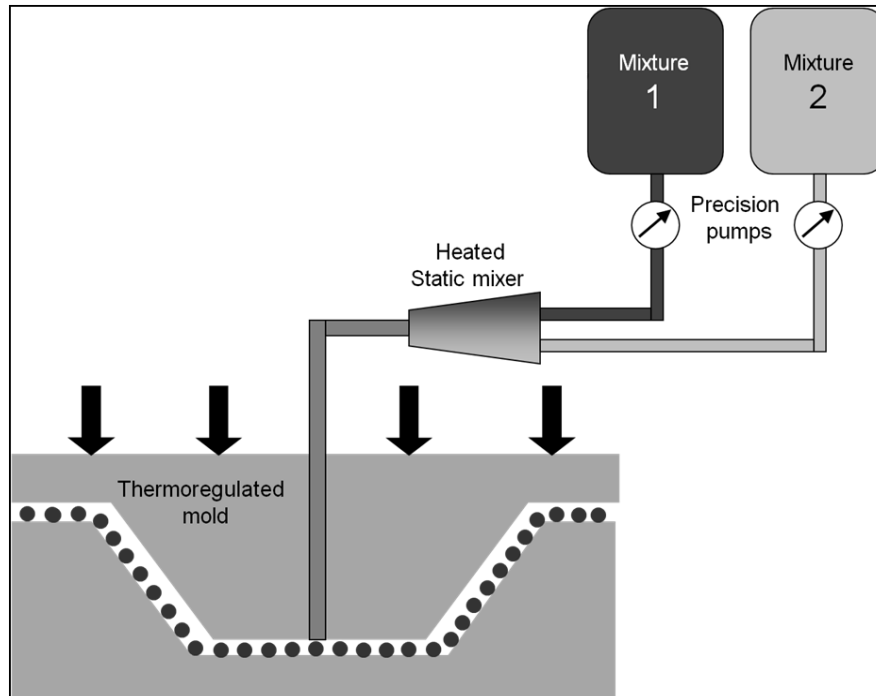


Figure 17 – Schéma du procédé RTM.

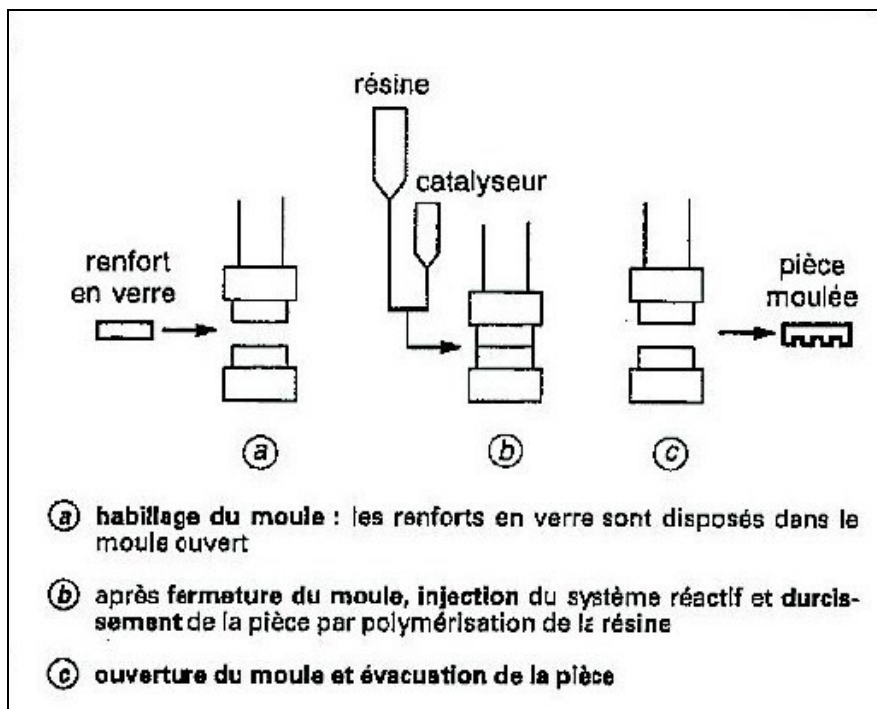


Figure 18 – Cycle du RTM [40].

Le cycle (**Figure 18**) du procédé RTM comprend plusieurs phases. La première consiste en l'introduction du renfort dans le moule ouvert. Ce renfort peut être préformé ou/et pré-imprégné de manière à faciliter l'adhésion de la matrice sur celui-ci. On ferme ensuite le moule en prenant garde à ne pas déplacer, ni déformer le renfort. Vient ensuite l'étape d'injection. Les monomères, très peu visqueux à froid, proviennent de deux cuves (l'une contenant le comonomère durcisseur et l'autre le monomère, dans le cas d'un thermodur). Ils sont mélangés dans la canne d'injection. La faible viscosité du système permet une bonne imprégnation du renfort. Le moule est chaud lors de l'injection et est maintenu fermé sous pression afin de garantir son étanchéité. La polymérisation se fait alors, entraînant le durcissement de la pièce moulée. Une fois la polymérisation terminée, le moule est ouvert afin de sortir la pièce finie. Toutes ces étapes sont automatisables ce qui facilite l'industrialisation de ce procédé qui reste de ce fait très avantageux d'un point de vue économique.

C'est pour cette raison qu'il existe actuellement un grand nombre d'applications dans un large domaine. L'industrie automobile, le matériel agricole et l'aéronautique, notamment, l'utilisent déjà largement [43] pour la production de composites à matrice TD.

Cependant, des modifications ont été apportées à ce procédé afin de le rendre encore plus performant. Ces modifications permettent également d'élargir la gamme de pièces pouvant être produite (pièces de très grandes tailles). Elles seront décrites dans la suite de ce rapport.

1.2.2 "Vacuum Assisted Resin Transfer Molding" (VARTM):

Le moulage par transfert de résine assisté par le vide est une variante du RTM. C'est un procédé très utilisé, notamment pour la fabrication de pièces de grandes tailles (Aéronautique et nautisme) [36, 45]. En effet le fait d'aspirer le système sous vide favorise la diffusion du système réactif dans le moule ; de plus, il permet ainsi d'améliorer l'imprégnation du renfort, ce qui évite la formation de zones sèches et de micro vides. Cela fait aussi gagner du temps lors de l'injection et augmente les performances mécaniques des pièces produites. Cette technologie sert également dans la production à grande échelle de petites pièces de large distribution. Les machines sont constituées de systèmes d'injection, d'un moule et d'un système de pompes à vide reliées à différents endroits du moule. Les moules sont plus chers que ceux utilisés pour le RTM, mais ce procédé reste néanmoins rentable car il permet la fabrication de pièces de très hautes performances et donc de forte valeur ajoutée.

1.2.3 "Resin Infusion Under Flexible Tool" (RIFT):

L'originalité de ce procédé repose sur le fait qu'il a été conçu pour diminuer les taux de produits volatils (monomères et solvant) souvent toxiques et néfastes pour la santé et qui se

dégagent dans les procédés plus anciens. Il se compose de deux parties, l'une dure et fixe, l'autre flexible et mobile, la partie dure du moule contenant l'empreinte de la pièce à mouler. Entre ces deux éléments, on injecte le monomère. On tire ensuite sous vide, ce qui vient plaquer la partie flexible du moule sur le renfort, qui est ainsi pris en sandwich entre le moule et la membrane. Cette technique permet de diminuer les effluves de monomère ou solvants en les dépressurant. Cela rend le procédé plus propre, plus économique (plus de nécessité d'installation de hottes) et surtout moins nocif pour la santé. De plus, les moules sont plus économiques surtout pour les grandes pièces. On peut faire des pièces plus massives. Les travaux de Williams et al. sont une rétrospective sur tout le procédé RIFT, son historique, ses applications et ses améliorations [46].

Le **Tableau 5** suivant compare les caractéristiques des différents procédés d'injection en moule fermé appliqués aux résines thermodurcissables. Il provient des travaux de BOINONT et al. [40]

Tableau I.- Caractéristiques comparées des différents procédés d'injection des résines thermodurcissables.					
	RTM	HS-RTM	RIM	R-RIM	S-RIM
Machine d'injection.....	Basses pression			Haute pression	
Renfort.....	Préforme de fibres		Pas de renfort	Fibres courtes	Préforme
Temps de cycle.....(min)	2 à 30	1 à 30	<2	<2	<2

Tableau 5 – Comparaison des différents procédés.

I.3 Les procédés réactifs en moules fermés adaptés à la fabrication de pièces en PA-6 anionique :

Pourquoi ne pas adapter les procédés réactifs utilisés pour la production de composites à matrice TD pour la production de matériaux à matrices TP ? Un certain nombre d'industriels et de laboratoires tentent de répondre à cette problématique. Les travaux de Van Rijswijk et al. offrent une vue d'ensemble sur les techniques futures et en cours de développement. Ils décrivent et citent les systèmes chimiques éligibles pour de tels procédés et qui permettent l'obtention de matériaux ayant de bonnes performances [37]. De plus, ils décrivent quelques procédés dont le « Structural Reaction Injection Molding » (SRIM), le « Vacuum Infusion » (VI) et « Resin Film Infusion » (RFI), qui pourraient être adaptés simplement aux systèmes chimiques. Il existe d'autres procédés que ceux décrits dans ces travaux. Nous ne décrivons que ceux qui ont été adaptés pour la production de composites à matrice polyamide-6. Ce polymère peut être obtenu soit par polycondensation soit par voie anionique par ouverture de cycle [4-8, 11, 13, 15, 24, 47]. Nous ne décrivons que les procédés utilisant la réaction d'ouverture de cycle à partir de l' ϵ -caprolactame.

1.3.1 « Resin Transfer Molding » (RTM) :

Le procédé RTM se prête très bien à une adaptation à la production de composites à matrice TP. En effet ce procédé réactif est très utilisé pour la fabrication de pièces à base de thermodurcissables (TD). Peu de modifications sont à effectuer pour qu'il puisse être adapté à une telle production. Cependant, hormis le présent travail, seules de rares études se focalisent sur ce sujet. Gong et al. utilisent une adaptation de ce procédé pour fabriquer des composites polyamide-6 avec en renfort un tissu de polyamide 6-6 [48-49]. Dans ces études, ils détaillent et décrivent l'influence de la température du moule sur la conversion ainsi que sur les propriétés mécaniques (flexion et traction). Ils utilisent un moule placé dans une presse chauffante (Figure 19), c'est une technique classiquement utilisée pour des prototypes de procédé.

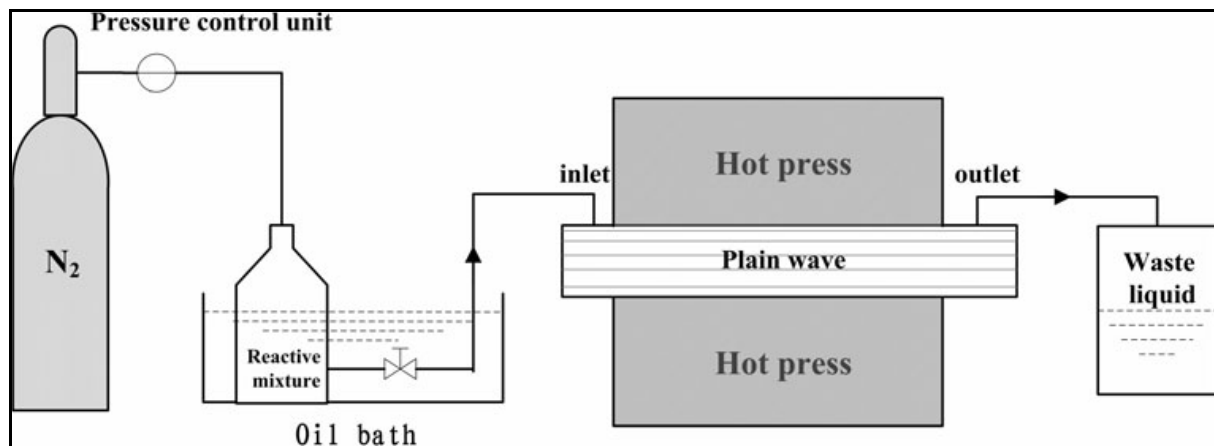


Figure 19 –Schéma du montage RTM mis au point par Gong et al. [48-49].

De plus, une pression d'azote est utilisée pour pousser le système réactif dans le moule et pour qu'il infuse. Ce système arrive à une température bien inférieure à celle du moule, ce qui permet, selon leurs observations, d'avoir un temps plus long pour l'imprégnation.

1.3.2 « Vacuum infusion » (VI) :

Ce procédé consiste à infuser un système peu visqueux ($<1 \text{ Pa.s}$) dans un moule dur fermé et chauffé dans lequel un renfort à fibres longues a été placé. Afin d'améliorer les temps d'imprégnation du renfort et d'homogénéiser le remplissage du moule, on fait un vide assez poussé dans le moule ($\sim 250 \text{ mbar}$). Le moule est souvent positionné verticalement. Le système réactif est introduit par le bas du moule, le vide tirant le système par le haut du moule, aucune pression d'introduction n'est requise. Ce procédé est couramment utilisé pour la fabrication de grandes pièces [38, 45]

Van Rijswijk et al et Teuwen et al. se sont beaucoup intéressés à ce procédé pour des applications de pièces de grande dimension dont les hélices d'éoliennes offshore [36, 50-51].

Van Rijswijk propose une rétrospective et un état de l'art de la fabrication de telles pièces [50] et donne les principales raisons de l'utilisation de ce procédé pour cette application. L'utilisation du vide comme « moteur » de l'imprégnation du renfort ne nécessite pas l'utilisation de pressions très élevées et donc réduit les coûts d'autant. A ce premier avantage vient s'ajouter le fait que ce procédé est déjà utilisé pour cette application et ne requiert donc que de légères modifications.

Cette technique présente en revanche l'inconvénient majeur d'autoriser des gradients de température du système au cours de l'infusion dans la direction de l'infusion. En effet, le système introduit possède une température plus faible que celle du renfort se trouvant dans le moule, et que celle du moule lui-même. Ce système s'échauffe de manière non homogène et entraîne donc une inhomogénéité des propriétés dans la pièce finale. Teuwen et al. dans leur étude décrivent et optimisent les paramètres de ce procédé [51]. Ils proposent comme solution à ce problème d'abaisser la température du moule à la température du système et, une fois le renfort complètement imprégné, de chauffer le moule à la température de polymérisation.

1.3.3 « Reactive Injection Molding » :

Ce procédé est une adaptation du procédé d'injection couramment utilisé pour la production de composites à matrice thermoplastiques.

Il ne faut pas confondre avec le RIM (Reaction Injection Moulding) qui est utilisé pour la production de petites pièces techniques. Le RIM est basé sur l'injection à basse pression d'un mélange (souvent isocyanate + polyol) réalisé à très haute pression et haute température en tête d'injection. On peut trouver sa version avec présence de renfort continu appelé « Structural Reaction Injection Moulding » (S-RIM) ou de renfort type charge ou fibres courte appelé « Reinforced Reaction Injection Moulding » (R-RIM). Il existe aussi une appellation dédiée aux Nylons : NYRIM [45, 52]

Le procédé d'injection est, quant à lui, basé sur la fusion de polymères introduits sous forme de granules, suivie de l'injection dans un moule. C'est le procédé le plus utilisé pour la mise en forme de TP. La grande viscosité de polymères thermoplastiques à l'état fondu nécessite d'utiliser de fortes pressions et de hautes températures. Généralement, le moule est ensuite refroidi pour que la pièce moulée se solidifie et puisse être démoulée.

Berg et al. adaptent ce dernier procédé pour un système réactif [53]. Utilisant le système réactif fourni par Brüggemann Chemical, ils étudient l'influence de la concentration en activateur et catalyseur sur le taux de cristallisation, la température de fusion et le comportement viscoélastique entre -50 et 150°C des produits obtenus avec l'appareillage mis en place. Cet appareillage consiste en une machine d'injection verticale à laquelle ils ont apporté quelques modifications (**Figure 20**). Ils ont ainsi rajouté une unité d'injection d'un second constituant, une pompe à vide, ainsi qu'un courant d'azote.

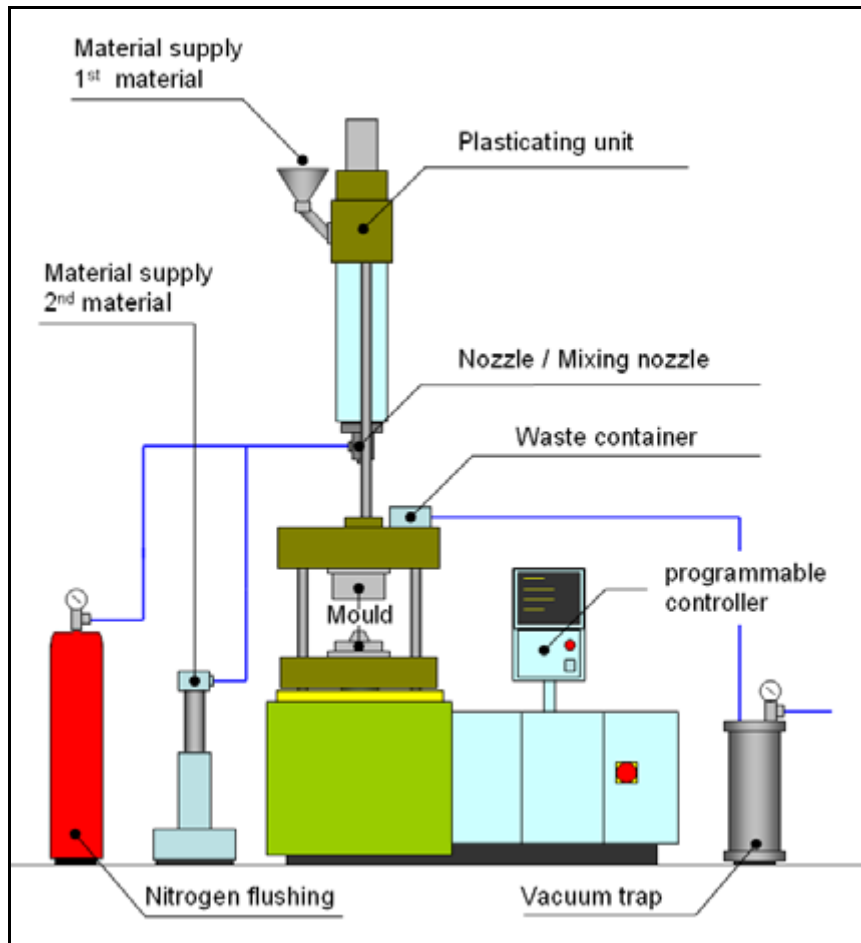


Figure 20 – Appareil d’injection réactive mise au point par Berg et al.[53].

I.4 Propriétés du PA-6 et des composites verre/PA-6 :

La majorité des travaux présentés dans cette partie sont axés sur l’étude des composites à matrice PA-6 à renfort de fibres de verre courtes. Cependant, il existe quelques études sur les composites à renfort continus. Des travaux étudient l’influence de l’eau et des rayonnements UV sur les propriétés mécaniques. Dans cette partie, nous aborderons tous ces sujets plus ou moins profondément en fonction de leur apport pour ce travail de thèse.

I.4.1 Composites PA-6 / fibres courtes :

Quelques auteurs ont abordé l’étude des propriétés mécaniques de tels matériaux. Launay et al. ont mené des travaux sur la résistance à la fatigue de composites PA-6,6 / fibres de verre courtes afin de prédire le cycle de vie des pièces automobiles [54]. Nijenhuis et al. se sont, quant à eux, intéressés aux composites PA-6 avec des microsphère de verre creuses comme renfort [55]. D’autres auteurs, tels que Salehi-Mobarakeh et al. ou Mohd Ishak, ont élargi leurs études aux composites PA-6,6 à renforts de type fibres de carbone ou fibres de Kevlar®

[34, 56]. Ces travaux, qui portent sur une matrice légèrement différente de celle utilisée dans ce travail, ne seront pas développés ici.

Les travaux d'Ularych et al. ont été réalisés sur des composites PA-6 / fibre de verre courtes [57]. Le PA-6 commercial est obtenu par polycondensation. Dans les tableaux **Tableau 6** et **Tableau 7**, on reporte les valeurs de quelques grandeurs mécaniques, dont l'élongation à la rupture qui rend compte du caractère ductile ou fragile d'un matériau. La nomenclature des matériaux comparés est donnée dans le **Tableau 7**. Les matériaux sont discriminés par la viscosité intrinsèque de leur matrice. Les auteurs rapportent que, dans leur cas, l'évolution des propriétés mécaniques n'est pas liée aux changements de viscosité intrinsèque et par conséquent aux masses molaires de la matrice, qui sont assez faibles. Ils relient les propriétés mécaniques à la distribution et à la longueur moyenne des fibres de verre.

Composites Material	Tensile Strength (MPa)		Elongation at Break (%)		Modulus of Elasticity (MPa)		Impact Strength (kJ/m ²)	
	σ	s	ϵ_b	s	E	s	a_n	s
I	91,2	0,8	2,8	0,3	6 486	201	20,4	1,5
II	116,0	6,3	2,8	0,4	8 995	247	35,5	2,2
III	129,8	1,6	3,6	0,5	8 445	549	40,8	3,6
IV	146,0	15,0	3,9	0,4	10 238	521	54,3	4,2
V	149,0	8,0	3,3	0,7	11 047	960	55,6	3,3

s=standard deviation.

Tableau 6 – Résultats des mesures expérimentales des propriétés mécaniques. Tableau extrait des travaux d'ULARYCH et al. [57]

Table 3. values of intrinsic Viscosity of Polyamide Matrices (m-cresol solution).					
Composite Material	I	II	III	IV	v
Intrinsic Viscosity (10 ⁻² mL.g ⁻¹)	1,26	1,38	-	1,24	1,35

Tableau 7 – Nomenclature des matériaux étudiés et testés. Tableau extrait des travaux d'ULARYCH et al. [57]

1.4.2 Influence de l'eau et des rayonnements UV sur les propriétés mécaniques et mécanisme de fracture :

Les travaux menés par Vlasveld et al. sont axés sur l'étude de l'influence de l'eau sur des nano-composites à matrices PA-6 renforcés par des charges de silicates [58]. Ils soulignent la chute des propriétés de la matrice seule lorsqu'elle contient de l'eau. En effet, la température de transition vitreuse (T_g) du PA-6 sec qui est d'environ 60°C passe, quand celui-ci contient environ 6% en masse d'eau, à 25°C. Cette chute de T_g est également décrite dans les travaux de Batzer et al. qui étudient du PA-6 commercial obtenu par polycondensation [32]. Ce phénomène a pour conséquence une chute de module d'Young due à l'augmentation du caractère ductile de la matrice. Celui-ci passe de 3 à 1,4 GPa quand le pourcentage massique d'eau passe de 0 à 3%, et de 3 à 0,8GPa quand le pourcentage massique d'eau passe de 0 à 6%. Pour réduire cette baisse non négligeable, ils incorporent dans la matrice PA-6 des nano-

charges silicatées de différents types (Cloisite ® 30B, Nanomer ® I30T et Somasif® MAE). Ils montrent que plus le taux de ces charges est important (jusqu'à 10,5% en masse), meilleures sont les propriétés mécaniques (Figure 21). De plus, ils ont aussi observé que ces nano-charges diminuaient l'absorption d'eau par le PA-6 au cours du temps (Figure 22). Ces deux observations sont montrées dans le Tableau 8, extrait de cette étude.

L'entreprise Japonaise Toyota s'est très tôt penchée sur l'étude de renforts minéraux et argileux dans les polyamides [59-60]. Les travaux de Kojima et al., financés par Toyota, viennent appuyer cette dernière observation. En effet, ils montrent également une baisse de l'absorption d'eau du polyamide-6 (un PA-6 commercial obtenu par polycondensation) lorsqu'ils chargent ce PA-6 avec des particules silicatées de type montmorillonite [59].

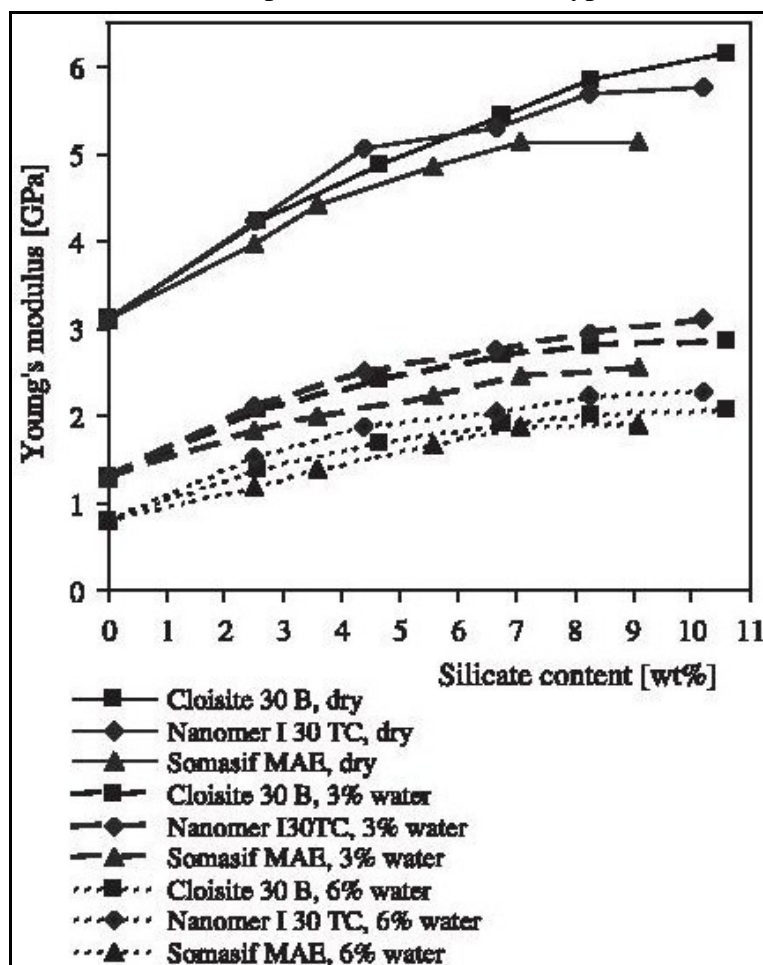


Figure 21 – Module d'Young en fonction du taux de différentes charges. Figure extraite des travaux de Vlasveld et al. [58].

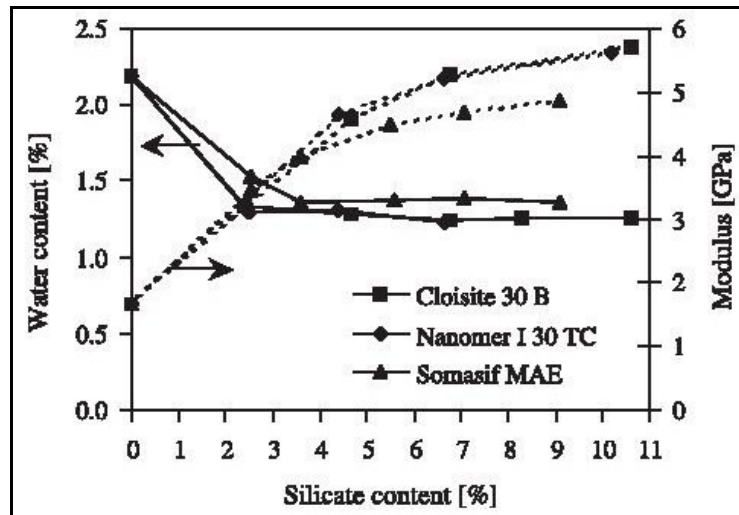


Figure 22 – Module d’Young (pointillés) et teneur en eau (traits pleins) en fonction du taux de différentes charges après 270 jours de stockage à 20°C et 50%RH. Figure extraite des travaux de Vlasveld et al. [58].

D’autres travaux, très riches, menés par Pillay et al. nous fournissent un grand nombre de données et une confirmation de l’influence néfaste de l’eau sur les propriétés mécaniques [61]. Ces travaux sont réalisés sur un PA-6 obtenu par voie anionique (ouverture de cycle) à partir du système chimique à base de caprolactamate de sodium avec un renfort de type tissu de carbone. Nous pouvons extrapoler ces résultats pour des composites PA-6/fibre de verre. Le **Tableau 8** extrait de ces travaux nous montre clairement cette chute de propriétés mécaniques avec l’absorption d’eau par la matrice. En effet, les valeurs de la résistance à la flexion passent quasiment du simple au double, selon l’exposition ou non à une humidité importante. Tous les échantillons sont plongés dans un bain d’eau à 100°C à reflux pendant un certain temps (non précisé), suivi d’un séchage en étuve avec circulation d’air à 70°C. Certains échantillons sont pesés à intervalle de temps réguliers, et ce, jusqu’à atteindre une stabilisation de la masse assimilée à un séchage total. Les mesures sont effectuées en prenant des échantillons à des temps de séchage divers.

	Modulus (GPa)			Flexural strength (MPa)		
	<i>M</i>	<i>MD</i>	<i>D</i>	<i>M</i>	<i>MD</i>	<i>D</i>
Mean	43.88	52.02	51.40	350.21	583.63	642.24
Standard Error	1.65	1.37	0.94	9.90	38.60	89.95
Minimum	39.44	48.52	48.92	327.47	472.17	475.08
Maximum	46.85	55.23	53.49	374.35	637.30	847.41

Tableau 8 – Résultats moyen du test de flexion en fonction des différents degrés d’exposition à l’humidité. Tableau extrait des travaux de PILLAY et al. [61].

En ce qui concerne l'influence du rayonnement UV sur les propriétés mécaniques, la relation entre la dégradation des propriétés mécaniques et les temps d'exposition est moins évidente. C'est pour cela que ce point ne sera pas développé dans ce travail.

Quelques travaux étudient les mécanismes de rupture dans ces composites à matrice PA6-6 et PA-6 à courtes fibres de verre. Les principaux d'entre eux étant ceux de Horst et al. et de Sato et al. [62-63]. Nous ne les détaillerons pas non plus dans ce travail.

1.4.3 Composites PA-6 / fibres continues :

Peu de travaux décrivent les propriétés mécaniques de composites à matrice PA-6 et à renfort de fibre de verre continue. Cependant, deux études menées par Wu et al. se sont focalisées sur ce type de composites [64-65]. L'une d'elle compare les propriétés mécaniques de trois composites différents (PA-6/verre, PA-6/carbone, PA-6/montmorillonite, PA-6/montmorillonite/verre et PA-6/montmorillonite/carbone). Le polyamide qu'ils ont choisi est une référence commerciale fourni par BASF. Ils mesurent notamment la résistance en flexion trois points. Le **Tableau 9** (extrait de ces travaux) regroupe l'ensemble des valeurs des mesures mécaniques réalisées (tension, flexion et résistance au choc). On peut observer une augmentation des propriétés mécaniques, d'une façon générale, avec l'augmentation du taux de fibre de verre ou de carbone par rapport au PA-6 seul. De plus, ils observent également une amélioration de ces propriétés due à la présence de montmorillonite dans le PA-6 en comparaison du PA-6 seul, ainsi que pour le PA-6 renforcé par les différents types de fibres.

	Tensile properties			Flexural properties		Notched Izod impact (J/m)
	Strength (MPa)	Modulus (MPa)	Elongation (%)	Strength (MPa)	Modulus (MPa)	
Neat PA-6/clay	73.7	2843	3.85	113.8	3278	338.1
10% GF-PA-6/clay	85.3	4373	2.98	137.7	5265	275.7
20% GF-PA-6/clay	99.2	5282	2.49	149.7	6025	258.2
30% GF-PA-6/clay	106.7	6145	2.37	157.4	6498	243.7
10% CF-PA-6/clay	97.4	6507	2.19	145.0	6340	268.9
20% CF-PA-6/clay	123.3	9433	2.07	184.0	10082	253.5
30% CF-PA-6/clay	146.7	11 946	1.90	221.3	14 159	145.1
Neat PA-6	51.8	1073	276.3	68.5	769	–
10% GF-PA-6	60.7	2164	20.3	86.3	1927	425.2
20% GF-PA-6	78.9	3158	7.93	119.6	2830	328.3
30% GF-PA-6	96.2	4321	5.63	143	3589	313.7
10% CF-PA-6	70.9	3261	5.00	103.3	2869	355.7
20% CF-PA-6	111.3	6379	3.37	172.3	6643	238.4
30% CF-PA-6	135.5	8942	2.78	214.4	9048	139.34

Tableau 9 – Propriétés mécaniques des Polyamide-6/argile (PA-6/clay), Polyamide-6/ fibres de verre (PA-6/GF), polyamide-6/fibre de carbone (PA-6/CF), polyamide-6/clay/verre (PA-6/GF/clay) et polyamide-6/clay/carbone (PA-6/CF/clay). Tableau extrait des travaux de Wu et al.[65].

1.5 Suivi *in situ* du procédé par Diélectrométrie :

La diélectrométrie est une technologie qui tend, depuis les quinze dernières années, à se développer pour le contrôle de procédés réactifs [66-72]. En effet, la spectroscopie diélectrique présente les avantages d'être non destructrice et non intrusive et elle peut s'appliquer aussi bien aux liquides qu'aux solides. Une mesure diélectrique consiste en l'application d'un courant alternatif de fréquences comprises entre 10^{-5} Hz et 10^{11} Hz à travers un échantillon. On mesure la réponse diélectrique de cet échantillon ; cette réponse présente un déphasage et souvent une atténuation du signal appliqué. Ce déphasage et cette atténuation sont fonctions de la conduction ionique, des temps de relaxation des dipôles présents dans le milieu et donc de leur mobilité, et par conséquent, de la viscosité. La constante diélectrique mesurée (ϵ^*) est une fonction complexe de la permittivité (ϵ') appelée également capacitance, et d'un facteur de perte (ϵ'') qui est propre au système étudié. La permittivité rend compte de la polarisation du milieu alors que le facteur de perte (ou dissipation) renseigne quant à lui sur la conductivité (σ) de celui-ci. Ces deux grandeurs sont tributaires des trois phénomènes suivants :

- les déplacements ioniques
- la polarisation dipolaire
- la polarisation d'électrode à l'interface

Nous expliquerons succinctement ces trois phénomènes, en tentant de faire le parallèle avec le système chimique étudié qui, dans notre cas, est une réaction anionique. Cette technique permet également de mesurer la résistivité, aussi appelée viscosité ionique (ρ). Cette résistivité est proportionnelle à la résistance du matériau à un facteur près selon l'équation suivante :

Équation 1
$$\rho = R * \frac{A}{D} = \frac{1}{G} * \frac{A}{D}$$

Dans laquelle (R) est la résistance en ohm, A/D le ratio aire/distance pour l'électrode et (G) la conductance.

1.5.1 Les déplacements ioniques :

Le déplacement ionique est fonction de la viscosité locale. En effet plus celle-ci est élevée plus ce déplacement sera lent et donc la conduction réduite. La loi de Stokes relie, pour les cas les plus simples, la mobilité de l'ion (μ) à la viscosité locale (η).

Équation 2
$$\mu = \frac{q}{6\pi\eta r} \text{ ou } \sigma = \frac{Zq^2 N}{6\pi\eta r}$$

Dans laquelle (σ) est la conductivité ionique, (Z) le nombre de charge, (r) le rayon de l'ion, (q) la charge élémentaire de l'ion et (N) la concentration en ion. La conductivité ionique peut être reliée au facteur de perte par la relation suivante :

Équation 3

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$$

Où (ε'') est le facteur de perte, (σ) la conductivité ionique, (ε_0) la permittivité du vide et (ω) la pulsation de la fréquence.

1.5.2 Polarisation des dipôles :

Ce phénomène peut être observé lorsqu'il y a, dans le milieu, la présence d'espèces chimiques ayant un moment dipolaire non nul. Ce moment dipolaire est accentué avec la présence de charges sur ces espèces. Dans notre cas, nous avons des molécules chargées. Ces molécules grandissent au cours du temps pour donner des macromolécules. Leur croissance au cours du temps de la polymérisation réduit leur mobilité et peu leur polarisabilité. La polarisabilité est liée à la mobilité locale qui n'est que très peu affectée par la longueur des chaînes portant ces dipôles. De plus, des espèces portant ces dipôles peuvent être produites en cours de réaction. En effet, la polarisation de ces molécules est leur faculté à s'orienter suivant le champ électrique appliqué (**Figure 23**). Cette orientation n'est pas instantanée, elle dépend de la taille des molécules, de la viscosité du milieu dans lequel elles évoluent et de la pulsation de fréquence du champ électrique alternatif appliqué sur ce milieu. Debye a établi une relation entre le temps de relaxation d'un dipôle et la viscosité locale du milieu :

Équation 4

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT}$$

avec (τ) le temps de relaxation, (η) la viscosité, (r) le rayon de la sphère représentant le dipôle, (k) la constante de Boltzmann et (T) la température.

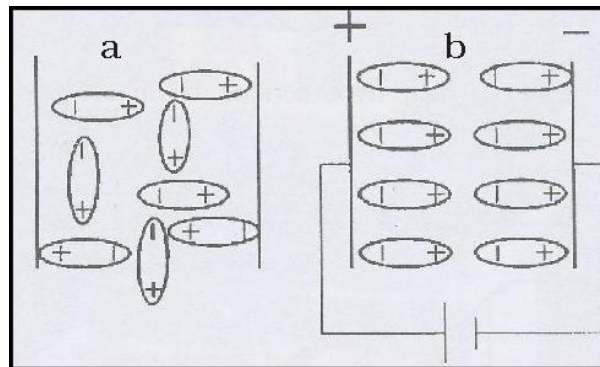


Figure 23 – Polarisation des dipôles sous l'action d'un champ électrique. a) au repos, b) orientés

1.5.3 La polarisation d'électrodes :

A proximité des électrodes, les charges mobiles n'ont pas toujours la possibilité de se décharger en raison de la barrière de potentiel constituée par l'interface milieu/électrode. Dans ce cas, elles s'accumulent et perturbent ainsi la réponse du matériau dans la zone proche de

l'électrode. Ce phénomène apparaît surtout à basse fréquence et lorsque la conductance intrinsèque du matériau est faible.

Dans un matériau hétérogène, ce phénomène se retrouve également aux interfaces de domaines de nature différente et donc de conductance différente. Une accumulation de charges peut alors être présente à cette interface.

I.6 Interfaces matrice/renfort:

Le but de cette thèse est de produire un matériau composite. Les propriétés d'un composite sont intimement liées à l'interaction entre le renfort et la matrice. Meilleure sera cette interface, meilleures seront les propriétés mécaniques. La charge doit être en effet transférée de la matrice au renfort, au cours d'une sollicitation mécanique. Trois grandes stratégies existent actuellement pour améliorer cette interface. Nous décrirons chacune d'elles en nous limitant aux composites type PA6/ verre ou PA6,6/verre.

La première approche, la plus simple, est très largement utilisée dans l'industrie. Elle consiste à compatibiliser la fibre de verre à la matrice en greffant sur la fibre un agent de couplage. Il existe une très grande variété d'agents de couplage, dont la majorité est spécifique à une matrice donnée. Ils appartiennent à la famille des «organosilanes ». Ils se composent donc d'une chaîne carbonée de taille variable portant à une extrémité une fonction chimique donnée « R » et à l'autre extrémité cette molécule portera une fonction triéthoxy ou tri-méthoxy silane (**Figure 24**). La fonction « silane » permettra le greffage par hydrosilylation ou condensation (selon la nature de cette fonction) sur la fibre de verre. La fonction « R » aura comme rôle la compatibilisation avec la matrice.

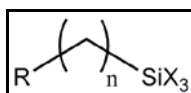


Figure 24 – Structure type d'un agent de couplage de type « organosilane »

Dans les cas étudiés, il en existe 2 grands types. Le premier possède un groupement fonctionnel R de type acide carboxylique (-COOH). Le second porte une fonction « R » de type amine primaire (-NH₂). Les fonctions portées par le silicium sont des fonctions facilement hydrolysables (OMe, OEt) afin de permettre une réaction avec les groupes silanols (-OH) qui sont présents à la surface d'une fibre de verre.

L'agent le plus utilisé et le plus connu pour améliorer l'interaction entre le PA6 et PA6,6 et le verre est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS) (**Figure 25**). Il est très décrit dans la littérature [73-78].

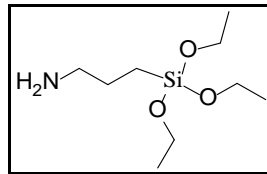


Figure 25 – Structure type du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS)

La fonction amine en bout de chaîne permet de créer des interactions type liaison hydrogène avec les carbonyles présents le long des chaînes de PA-6.

Ceci vaut dans un cas « idéal » et « théorique » car, en réalité, on ne retrouve jamais que de l'APS en surface des fibres de verre. En effet, lors des traitements, des agents collants, des polyuréthanes, sont rajoutés afin d'éviter à la fibre de verre de se dégrader lors de sa mise en œuvre (tissage, etc.) et d'améliorer sa processabilité. Les polyuréthanes peuvent reformer des groupements isocyanates aux températures de mise en œuvre du PA-6. Ces groupements peuvent se ponter avec les amines du PA-6 formant ainsi des liaisons urées (plus stable que les liaisons uréthane) et avec les amines de l'APS, ce qui abouti à un continuum covalent entre FV et matrice PA-6.

La seconde stratégie utilise des polyamides obtenus par polycondensation. Il existe des travaux décrivant la réaction d'amidification entre le groupement amine porté par l'agent de couplage cité précédemment, l'APS, et les groupements acides portés par les bouts de chaînes du polyamide[76]. Pour que cette réaction ait lieu, il faut se placer à des températures assez élevées (220°C-230°C) et sous gaz inert pour éviter la dégradation du polyamide. Les travaux de Jenneskens et al. décrivent précisément ce phénomène. Ils étudient notamment l'influence des bout de chaînes du polyamide, la masse molaire de celui-ci, le rôle de la fonction amine de l'APS et comparent différents agents de couplage. Ils préparent eux même leurs polyamides. Les conditions sont trop restrictives pour rendre cette méthode industrialisable. Salehi-Mobarakeh et al. étudient aussi ce phénomène en se focalisant sur des fibres courtes et orientent leurs travaux sur les aspects surface et propriétés mécaniques [74]

D'autres travaux de Salehi-Mobarakeh et al. se focalisent sur la polycondensation à l'interface d'une fibre de verre greffée et de la matrice polyamide-6,6 et son influence sur l'adhésion fibre/matrice [79]. Ils greffent l'hexaméthylènediamine sur des fibres de verre à l'aide de chlorure d'adipoyl (Figure 29). Ils enrobent ces fibres de PA-6,6 par compression à 285°C et sous 600 p.s.i. pendant 5min. Le PA-6,6 est préalablement séché à 90°C sous vide durant 3 jours. Ils effectuent ensuite différentes mesures : résistance à la traction, tests de fragmentation. Ils observent ensuite les échantillons par microscopie à balayage électronique et microscope optique à lumière polarisée. Ils soulignent une nette amélioration de la résistance au cisaillement interfacial et de la résistance à la traction des échantillons comportant les fibres greffées par rapport à des fibres vierges, ce qui n'est pas représentatif de ce qui se fait réellement, car les fibres de verre commerciales sont toujours ensimées. Ils étudient également l'influence de l'eau sur l'interface fibre/matrice et mettent en évidence une baisse de la sensibilité à l'humidité. En effet, dans le cas d'un composite verre/PA-6,6 à fibres

non traitées ou greffées avec de l'APS, l'eau s'infiltré à l'interface fibre/matrice et écrante les liaisons hydrogène. Dans le cas d'un composite verre/PA-6,6 à fibres greffées, l'eau n'a pas d'effet.

Enfin, la troisième voie tend, quant à elle, à amorcer la polymérisation directement à partir du composé greffé sur la fibre. Elle utilise pour cela la voie de synthèse anionique du polyamide se basant sur l'ouverture de cycle du caprolactame. Comme décrit précédemment, il existe plusieurs systèmes réactifs. Van Rijswijk et al. dans leurs travaux décrivent la procédure mise en place pour greffer l'activateur du système à base de caprolactamate de sodium (hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame) sur la fibre de verre [39]. Cet activateur permettra ensuite d'amorcer la polymérisation anionique par ouverture de cycle à partir de la fibre de verre et ainsi de former des liaisons covalentes entre la matrice PA-6 et la fibre de verre. Pour greffer ce composant, qui est un diisocyanate bloqué, ils greffent d'abord un organosilane connu, le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS) sur la fibre de verre (**Figure 26**). .

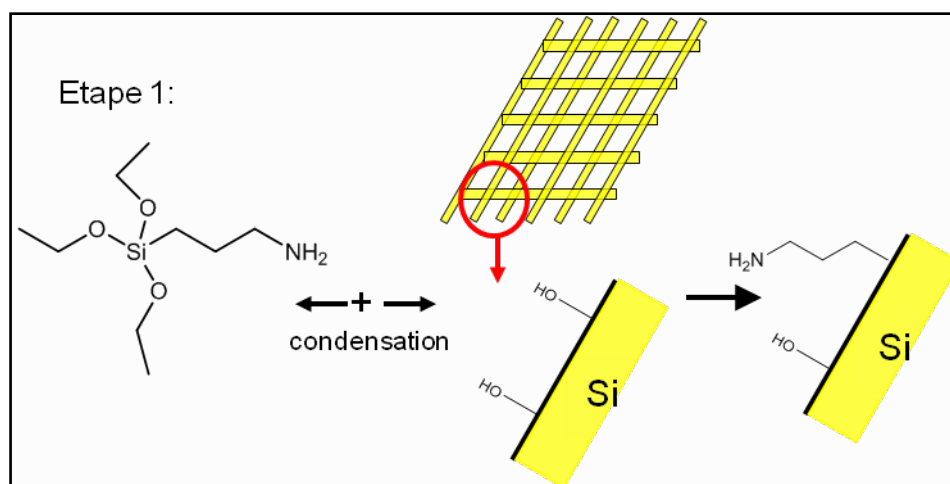


Figure 26 – Etape 1 : Greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS) sur fibre de verre

Ensuite un des isocyanates est déblocqué par chauffage à une température d'environ 160°C (**Figure 27**).

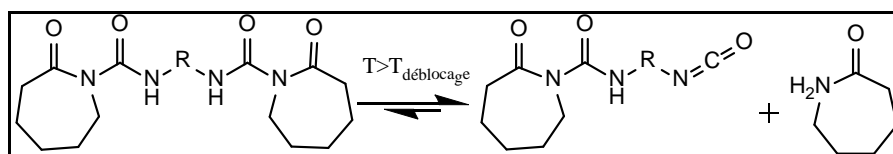


Figure 27 – Etape 2 : Déprotection de la fonction isocyanate par chauffage.

Cet isocyanate réagit sur la fonction amine de l'organosilane greffé pour former une liaison de type uréthane (**Figure 28**).

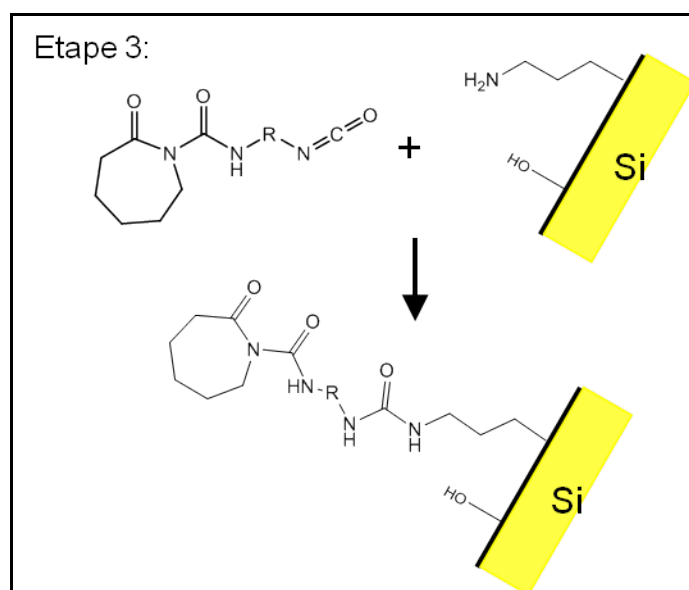


Figure 28 – Etape 3 : Formation de la fonction uréthane.

Il est à noter que dans le cas d'une polymérisation anionique par ouverture de cycle, il est nécessaire de travailler avec une fibre de verre traitée, car la fibre de verre brute présente en surface des fonctions hydroxyles et acides carboxyliques qui désactivent cette réaction à cause des protons labiles (cf. paragraphe I.1.2.). De plus, la fibre brute est fragile et très hygroscopique, ce qui rend son traitement d'autant plus obligatoire pour ce type d'usage.

Lorsque l'on laisse la matrice polyamide-6 en contact avec la fibre greffées avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS) à une température élevée ($>160^{\circ}\text{C}$) et pendant un certain temps ($>30\text{min}$), une réaction de transamidification est parfois observée. Cette réaction a pour effet de casser les chaînes de polyamide-6, ce qui les raccourcit d'autant et, de ce fait, augmente l'aptitude de celles-ci à cristalliser [39]. Cette transamidification permet de former une liaison covalente entre la matrice et la fibre de verre mais fragilise la matrice à l'interface puisqu'elle diminue la masse molaire des chaînes de polymère dans cette zone.

De plus, les protons portés par la fonction amine primaire de l'APS peuvent désactiver la polymérisation anionique au même titre que la présence d'eau. Ces protons sont plus basiques ($\text{pK}_a \sim 30$), donc moins labiles que ceux de l'eau ($\text{pK}_a = 14$), mais le bromure de méthyle de magnésium (CH_3MgBr), qui lui à un pK_a proche de 45, reste susceptible d'arracher préférentiellement les protons de l'amine plutôt que d'attaquer l'amorceur.

D'intéressants travaux réalisés par Salehi-Mobarakeh et al. viennent élargir cette étude, même s'ils ne sont pas applicables au cas du PA-6 par voie anionique [74]. En effet, ces auteurs s'intéressent aux liaisons ioniques entre une matrice type copolymère Poly(éthylène-co-acide méthacrylique) (PE-co-MA) et des fibres courtes de verre. Ils traitent ces fibres suivant 3 étapes. La première est le greffage d'APS. La seconde est une polycondensation sur ces fibres grâce à la réaction du chlorure d'adipoyl (**Figure 29**) et de l'hexaméthylènediamine. La dernière étape consiste en la modification de l'amine primaire de bout de chaîne en un ion

ammonium quaternaire grâce à l'action du iodométhane. Les étapes sont récapitulées sur la figure tirée de ces travaux.

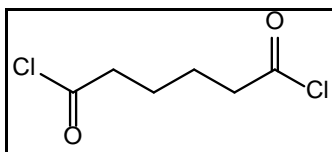


Figure 29 – Chlorure d'adipoyl

Après mélange de ces fibres avec des granulés de PE-co-MA à 150°C pendant 5 min, des éprouvettes sont formées par compression à 150°C sous 60psi pendant 4min, suivie d'un rapide refroidissement sous pression. Ils observent, lors de la mise en œuvre des composites à partir des fibres traitées, des fibres plus nombreuses et plus courtes en comparaison avec ce qu'ils obtiennent dans les mêmes conditions pour des fibres non traitées. Ils attribuent cette observation aux phénomènes de striction et de cassures lors du mélange. En effet, la meilleure interaction entre la matrice et les fibres engendre une augmentation de la viscosité du mélange et un meilleur transfert des contraintes de la matrice aux fibres qui, de ce fait, sont plus sujettes aux ruptures lors du passage dans le mélangeur. Les propriétés mécaniques en traction augmentent de 7 à 51% selon les cas, malgré une diminution de la taille moyenne des fibres de 2 à 3 fois selon le type de traitements, Le Tableau 10 suivant tiré de ces travaux récapitule les données.

	l_c (mm)	\bar{T}	$\sigma_{exp.}$ (MPa)	$\sigma_{calc.}$ (MPa)	% Increase ^a	$E_{exp.}$ (MPa)	$E_{calc.}$ (MPa)
PE-co-MA (Yield)	—	—	7.4	—		114.8	—
glass fibers (as received)	—	—	2642±470	—		(5.02±0.9)10 ⁴	—
glass fibers (burnt)	—	—	750±146	—		(4.95±0.6)10 ⁴	—
G	1.84 ±0.07	0.15	19.5±1.8	17		574±46	406
G-γAPS	0.928±0.008	0.18	23.1±1.5	21	18	678±51	451
G-N [⊕]	0.896±0.02	0.21	20.9±2.6	23	7	768±65	494
G-N	0.866±0.018	0.19	23.4±1.9	24	20	795±47	465
G-γAPS-N [⊕]	0.635±0.009	0.23	29.5±4.6	34	51	966±82	523

^a σ'_m (matrix strength at composite failure strain) from G to end: 6.2, 6.6, 4.6, 6.7, 5.5 MPa.
^bWith reference to G composites.

Tableau 10 – Résistance à la traction, taille des fibres et module de traction [74]

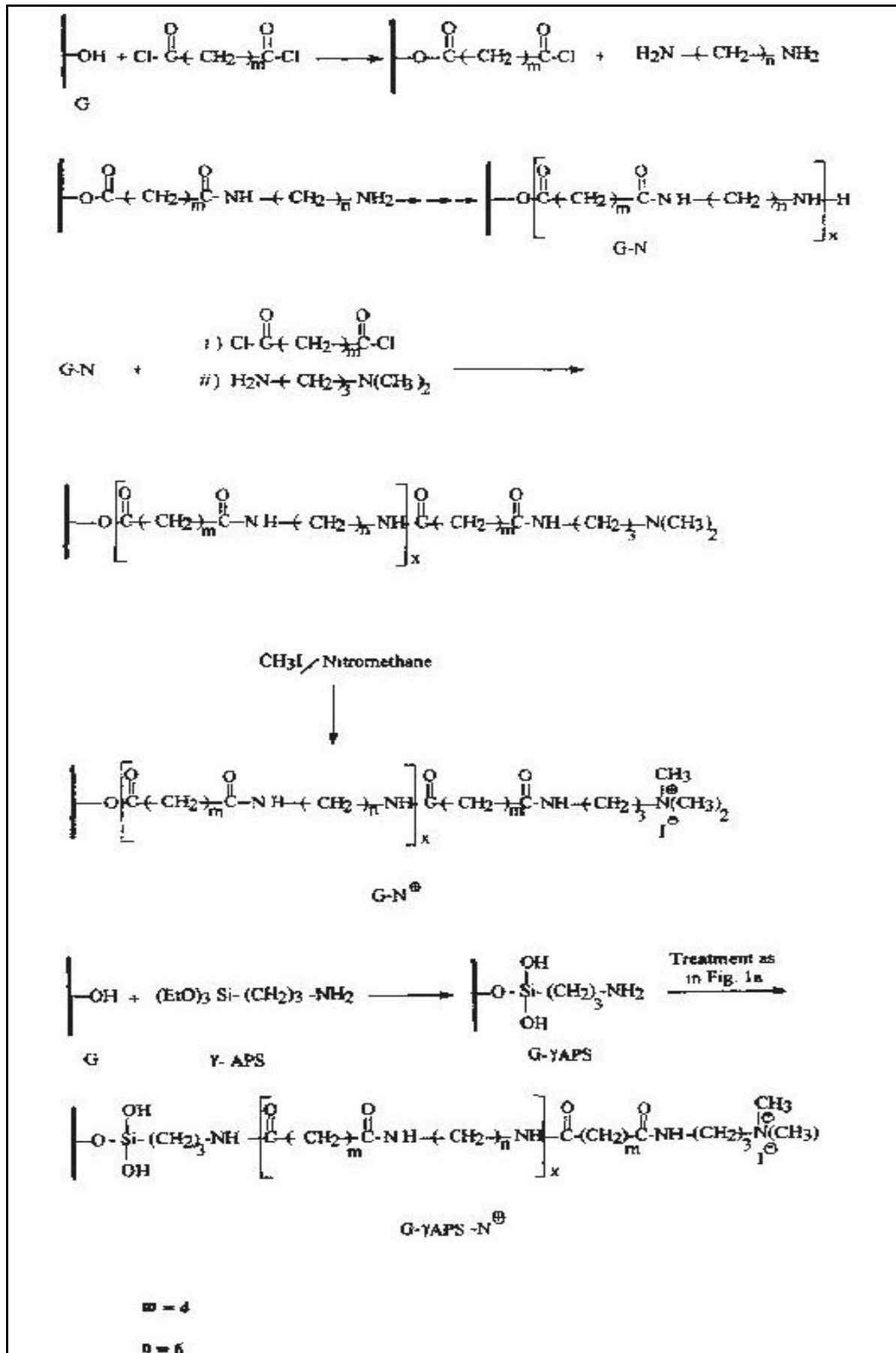


Figure 30 – Schéma de la synthèse utilisée dans les travaux de Salehi-Mobarakeh et al [74].

I.7 Conclusion :

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que la littérature est très abondante et détaillée concernant la synthèse et les propriétés du PA-6. En ce qui concerne la synthèse du polyamide 6 par voie anionique, tous les travaux décrivent des conditions restrictives de synthèse et de stockage des constituants. En effet, l'utilisation de gaz inerte (N_2) pour les synthèses, le stockage à température contrôlée ($50^\circ C$) et le séchage des constituants avant utilisation, sont autant de contraintes économiques et techniques et donc de freins pour une industrialisation. Le procédé RTM est, quant à lui, très décrit pour son utilisation dans la production de composites à matrices thermodurcissables. Quelques travaux se sont penchés sur son adaptation aux thermoplastiques, notamment une équipe Chinoise dirigée par Gong [48-49, 80]. Cette équipe s'est concentrée sur les composites PA-6 à renfort tissu polyamide. Le suivi de procédé par diélectrique est une technique qui s'est développée et qui continue de se développer à cause de son caractère non destructif, et qui permet le suivi *in situ* pour une meilleure maîtrise des procédés industriels. De plus, on peut également coupler cette technologie avec d'autres, telles que le suivi thermique, par ultra son ou toute autre, ce qui ouvre des perspectives dans le domaine de l'automatisation des procédés. Le greffage quant à lui fait l'objet de nombreux travaux. Cette partie n'est en effet pas exhaustive car elle concerne les agents de couplages, qui sont très couramment utilisés. En ce qui concerne le greffage par liaison covalente, seul Van Rijswijk et son équipe se sont intéressés à ce type de greffage pour le polyamide-6 obtenu par voie anionique [81]. Avec toute cette palette de travaux, nous devons donc nous attacher à présenter des travaux originaux et cohérents.

L'optique de cette thèse est d'adapter le procédé RTM à la production de matériaux composites à matrice thermoplastique. Pour cela, nous avons dû faire des choix (type de synthèse, etc.). Nous avons explicité quelques-uns de ces choix précédemment, certains étant imposés par le sujet, d'autres par les directions dans lesquelles nous avons orienté cette étude.

La stratégie mise en place pour répondre aux attentes de cette thèse a suivi plusieurs étapes distinctes.

La première fut consacrée à l'adaptation de l'outillage et du matériel pour le procédé RTM. Nous avons conçu une machine dérivée d'une machine RTM « classique » en lui conférant les spécifications techniques nécessaires à son utilisation pour le type de chimie choisi. L'installation de cette machine a nécessité le strict respect des règles d'hygiène et de sécurité qui ont engendré l'aménagement d'un local approprié. Nous avons dû consacrer beaucoup de temps à cette phase.

Nous avons mis ce temps masqué à profit pour nous focaliser sur la deuxième étape de notre stratégie. Elle consistait en l'étude de la chimie de la matrice polyamide-6 au laboratoire. Cette étude fut effectuée dans les conditions les moins restrictives possibles, afin

de favoriser et de simplifier le passage des « essais labo » aux « essais procédé ». Ces conditions furent : une absence de séchage des différents réactifs et produits, l'absence de flux d'un gaz inerte et pas d'étape de purification. Nous avons ensuite procédé à des analyses spectroscopiques et calorimétriques afin de confirmer l'obtention de polyamide-6. Nous avons ensuite cherché à optimiser les masses molaires, les taux de cristallinité, la conversion et la cinétique de polymérisation en fonction des conditions de synthèse, tout en gardant à l'esprit les contraintes du procédé. Cette recherche s'est axée sur une étude rhéo-cinétique dont les résultats seront décrits. Nous avons également exploré les propriétés viscoélastiques à l'état fondu des polyamides-6 obtenus, ainsi que la tenue thermomécanique de ces mêmes échantillons à l'état solide.

Dans un troisième temps nous avons utilisé en situation de procédé la chimie choisie et optimisée à la fabrication de composites. Nous avons employé pour ces essais la machine pilote et nous avons testé différents types de renfort. Nous avons vérifié si les paramètres trouvés grâce aux essais « labo » restent optimaux. Nous avons évalué l'influence d'autres paramètres strictement « procédé », tels que les débits des pompes, le temps d'injection, etc. Nous avons également réfléchi aux améliorations possibles du procédé et de la machine en elle-même et mis en place des solutions techniques. Par ailleurs, nous avons instrumenté le moule afin d'avoir un suivi au cœur du procédé. Et enfin, un montage permettant une visualisation de l'écoulement et de la réaction au sein du moule fut réalisé.

Dans un quatrième temps, nos efforts se sont concentrés sur les propriétés des matériaux obtenus. Nous avons étudié différents types de renfort (un tissu unidirectionnel ensimé PE, un tissu unidirectionnel ensimé pour PA-6). Sur chaque type de renfort, la qualité de l'imprégnation, les propriétés physicochimiques des matrices et les propriétés mécaniques du composite ont été évaluées.

Pour finir, nous avons modifié la surface du tissu de verre en greffant chimiquement un silane que nous avons synthétisé afin de le rendre activateur de la réaction de polymérisation. Ce greffage permettra non seulement d'améliorer l'interaction tissu/matrice, mais en plus devrait nous dispenser de l'utilisation de l'activateur classique de la réaction ce qui la ferait passer d'une réaction tri-composant à une réaction bi-composant.

Chapitre II : Matériels et méthodes :

Ce chapitre regroupera la description de tous les appareils et des méthodes utilisées pour caractériser et analyser les systèmes réactifs initiaux et les matériaux finaux.

II.1 Réactifs :

Nous avons utilisé des produits fournis par Aldrich sans purification préalable lors des synthèses au laboratoire. Les principales caractéristiques sont reportées dans le **Tableau 11**. Pour la partie « procédé », nous avons utilisé du caprolactame AP-Nylon de Bruggemann Chemical.

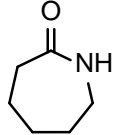
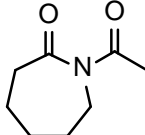
Nom produits	état initial	masse molaire (g/mol)	masse volumique (g/mL)	pureté (%)	Abréviations utilisées
ε-caprolactame 	solide	113,16	1,020	99,9	CL
N- acétyl caprolactame 	liquide	155,20	1,098	99,9	ACL
Bromure de méthyle magnésium CH_3MgBr	liquide dans un flacon sous atmosphère inerte	119,24	1,018	1,4 M dans mélange 75% toluène, 25% THF	BMM

Tableau 11 – Principales caractéristiques des produits utilisés pour nos expériences

II.2 Spectroscopie Infra rouge :

II.2.1 Moyen infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) :

L'appareil utilisé est un spectromètre NICOLET Magna-IRTM Spectrometer 550. Les produits solides ont été broyés et mélangés à du KBr pour former des pastilles. Les mesures sont effectuées en transmission. Nous avons utilisé le livre « Infrared Characteristic Group Frequencies » pour nous aider dans l'attribution des pics des spectres [82]. Les produits liquides ont été disposés entre deux pastilles de KBr. La table utilisée se trouve en annexe 1.

II.2.2 Réflexion Total Atténuée (ATR) :

L'appareil utilisé est le même que pour l'infrarouge seule la plate forme change. On remplace le porte échantillon par une plate forme ATR à rubis. Le faisceau pénètre de 1 à 2 micromètres dans la matière. Une pression constante à été appliquée sur les échantillons, grâce à l'aide d'une manivelle dynamométrique. Le même livre de référence a servi de repère pour l'attribution des pics des spectres [82].

II.3 Résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{13}C :

Pour ces analyses, nous avons utilisé un spectromètre BRUKER d'une fréquence de 250MHz équipé d'une sonde QNP qui offre la possibilité de mesurer la réponse de plusieurs noyaux. Dans notre cas, nous étudierons seulement les RMN ^1H et ^{13}C . Nous avons ensuite traité les données grâce au logiciel TopSpin de BRUKER. Les solvants utilisés furent de l'acide formique deutéré pour les échantillons de PA-6, du chloroforme deutéré et du méthanol deutéré pour tous les autres échantillons.

II.4 Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

L'appareil utilisé est une DSC Q20 de TA Instrument. Les produits sont introduits dans des capsules en aluminium hermétiques. Une capsule vide constitue la référence. Après avoir équilibré la température à 20°C, on fait une rampe de température de 20 à 350°C en chauffant à 10°C/min sous azote. Puis s'en suit une autre rampe de 350 à 20°C en refroidissant à 10°C/min. On marque la fin d'un cycle et on recommence avec le même protocole.

Par cette technique nous déterminons les températures de fusion et de cristallisation ainsi que les enthalpies correspondantes. Elle nous permet de calculer les taux de cristallinité (χ_c) selon l'Équation 5 suivante

Équation 5 :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_c * 100}{\Delta H_m^0}$$

Où ΔH_c = enthalpie mesurée du polymère synthétisée et ΔH_m^0 = enthalpie du polymère totalement cristallin. Cette valeur est une moyenne déterminée pour les phases cristalline α et γ et est égale à 190 J/g [83].

II.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'appareil utilisé est une TGA Q500 de TA Instrument. Les produits sont placés dans une nacelle de platine sous azote.

II.5.1 Mesures des conversions :

Les mesures de conversion ont été inspirées des travaux de Zhang[84]. Une rampe de température de 25 à 700°C en chauffant à 10°C/min sous courant d'azote est effectuée. La courbe ainsi obtenue présente deux parties distinctes. La première se situe de 100 à 300°C et selon ces travaux correspond à la dégradation du caprolactame résiduel et à l'évaporation de l'eau présente dans le produit. La deuxième comprise entre 300 et 700°C correspond, quant à elle, à la dégradation du polyamide-6. Nous soustrayons donc la masse de produit présent à 100°C à celle présente à 300°C pour obtenir le taux de conversion. Ce taux est légèrement surévalué du fait de la faible présence d'eau mais cette erreur est considérée comme acceptable.

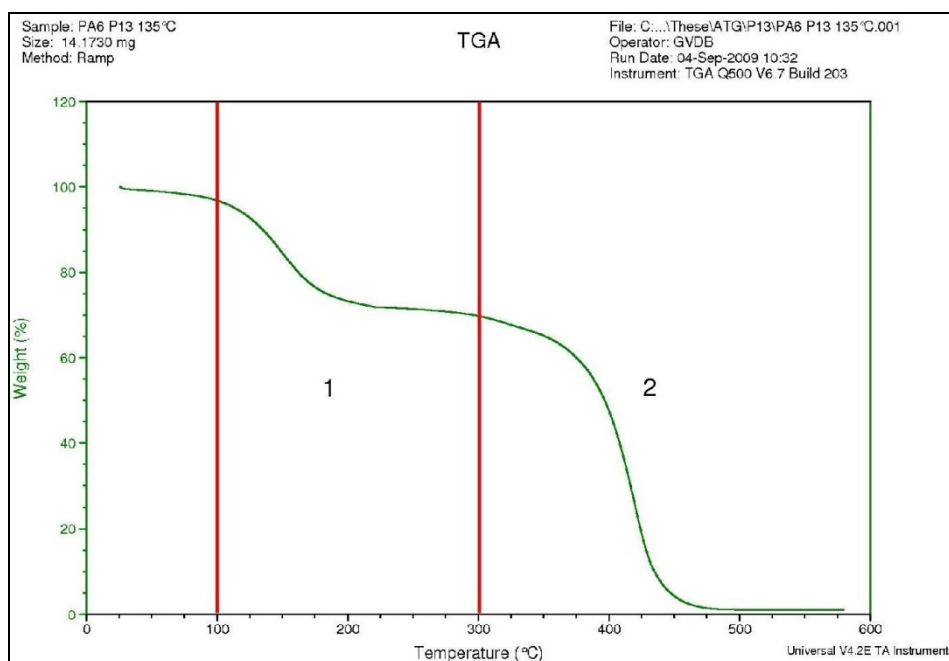


Figure 31 – Courbe d'ATG (rampe de 25 à 600°C par 10°C/min) du P13 135°C.

II.5.2 Confirmation des traitements des fibres de verre :

Pour les fibres, nous procédons à une rampe de 10°C/min de 25 à 700°C et nous coupons le flux d'azote dans la nacelle pour éviter aux fibres de perturber l'analyse en allant se heurter au thermocouple.

II.6 Viscosimétrie en solution :

Nous avons utilisé un appareil de marque LAUDA composé d'une interface PVS1 permettant de le relier à un ordinateur. Cette interface est également reliée à un détecteur infrarouge. Le tube est plongé dans un bain d'eau distillée thermorégulé par un système LAUDA E200 et par une arrivée d'eau froide (eau du robinet) dont la température est maintenue à 25°C

Tube de Ubbelohde : Les mesures de viscosimétrie en solution ont été réalisées au moyen d'un tube de Ubbelohde de marque Schott Instrument de type 532 10/I et de coefficient K égal à 0,00983 mm²/s² et un autre de même référence avec un coefficient K égal à 0,01 mm²/s².

Les solutions ont été préparées dans de l'acide formique à 85% en masse dans l'eau distillée. Cette opération est assez longue, il faut donc anticiper et la réaliser la veille des mesures. Pour chaque échantillon, nous préparons une solution mère dont la concentration dépend de la masse dissoute préalablement. Nous préparons ensuite 5 dilutions à partir de cette solution mère afin d'obtenir des solutions filles de concentrations égales à 15, 12,5, 10, 7,5 et 5g/L. Avant d'injecter une solution dans le tube d'Ubbelohde, nous agitons vigoureusement, manuellement, la fiole la contenant, puis nous la filtrons avec des filtres de 45µm. Après chaque passage de solution, nous rinçons le tube quatre fois avec du solvant pur (solution d'acide formique à 85% wt dans l'eau). Nous séchons le tube, par courant d'air purifié et séché. Nous rinçons ensuite le tube avec un peu de la solution suivante. Nous passons les solutions par ordre de dilutions décroissantes (5g/L, puis 7,5g/L, etc.). Pour chaque changement de solution, nous laissons un temps d'équilibre en température de 5 min dans le bain. Pour chaque solution, nous effectuons 5 mesures. Sur ces 5 mesures, 3 sont retenues et sont ensuite moyennées. Ces mesures permettent de tracer les droites d'Équation 6.

Équation 6 :

$$\frac{\eta_{sol} - \eta_{solv}}{\eta_{solv} C} = \frac{t_{sol} - t_{solv}}{t_{solv} C} = f(C)$$

La viscosité intrinsèque est ensuite calculée par extrapolation à concentration nulle. La masse moyenne viscosimétrique (\overline{M}_v) est ensuite déduite de la viscosité intrinsèque par la relation de Mark Houwink (Équation 7 et Équation 8).

Équation 7 :

$$[\eta] = K \overline{M}_v^\alpha$$

Équation 8 :

$$\overline{M}_v = \frac{[\eta]}{K^\frac{1}{\alpha}}$$

Les coefficients K (en mL/g) et α ont été trouvés dans la littérature pour une température de 25°C [85]. Leurs valeurs sont récapitulées dans le **Tableau 12**.

Coefficients de Mark Houwink					
Produit	solvant	temp (°C)	K*1000 (mL/g)	alpha	référence publication
PA-6	aqueous HCOOH (85%)	-10	26,8	0,82	A. Mattiussi, G.B. Gechele, R. Francesconi, J. Polym. Sci. A-2, 7, 411 (1969)
		0	24,8	0,82	
		10	23,4	0,82	
		20	75	0,7	
		25	22,6	0,82	
	aqueous HCOOH (65%)	25	229	0,5	
Coefficients déterminés par osmométrie					
$[\eta]=KM^a$	[η]: viscosité intrinsèque				
$M=(\eta/K)^{1/a}$					
visco spécifique: $\eta_{sp}/c=(t-t_0)/t_0$		t temps d'écoulement de la solution à la concentration C			
		t ₀ tempes d'écoulement du solvant pur			
visco spécifique réduite: (visco spé)/c					
Produit	solvant	temp (°C)	K*1000 (mL/g)	alpha	référence publication
PA-6	aqueous HCOOH (90%)	25	4,63	0,97	book: n-Nylons: their Synthesis, Structure and properties by Shaul M. Aharoni Wiley
	aqueous HCOOH (85%)	25	6	0,98	
	aqueous HCOOH (64%)	25	203	0,5	
Coefficients déterminés par viscosimétrie					

Tableau 12 – Tableau regroupant les coefficients de Mark Houwink pour le couple PA-6 HCOOH à 25°C.

II.7 Rhéométrie :

II.7.1 Suivi de la rhéo-cinétique :

L'appareil utilisé pour le suivi de l'évolution de la viscosité au cours de la réaction est un rhéomètre de la marque CONTRAVES, KRISTAL S.A. Rheometer de type Rheomat 115, associé à une unité de type RT300. La géométrie utilisée était de type Couette et les godets jetables en aluminium, de taille 17 mm de diamètre. Le rhéomètre doit être allumé une heure avant l'expérience pour pouvoir atteindre la température désirée. Le temps de chauffe doit être mis à profit pour rentrer le protocole voulu. Un godet en aluminium doit être inséré dans le compartiment de chauffe et la sonde de température doit être introduite dans l'orifice prévu

à cet effet. La température de consigne est réglée en prévoyant entre 3 et 4°C au dessus de la température désirée.

Les mesures de viscosité au cours du temps ont été réalisées à un gradient de cisaillement de

$$\dot{\gamma} = 1s^{-1}$$

Les données ont été enregistrées sur disquette, puis exportées sous EXCEL pour pouvoir les traiter. On a observé un ΔT de 2 à 4°C entre la température de consigne de l'appareil et la température au sein de matière fondue dans le godet (température mesurée à l'aide d'un thermocouple). En revanche, le ΔT entre la température au sein de la matière et la température affichée par la sonde propre à l'appareil est de l'ordre de 0,2°C, ce qui était tout à fait acceptable pour la précision désirée.

II.7.2 Rhéologie à l'état solide :

Le rhéomètre utilisé pour les mesures de rhéologie en solide est un équipement TA ARES à déformation imposée. Le capteur a une sensibilité comprise entre 2000 et 0,02 g.cm. Les échantillons sont des barreaux analysés en torsion rectangulaire sous air. La régulation thermique est effectuée par un four convectif refroidi à l'aide d'azote liquide et chauffé sous air. Des rampes de températures de -50 à 180°C sont effectuées à 1Hz (6,28 rad/s) et avec une déformation comprise dans le domaine de viscoélasticité linéaire déterminé pour chaque échantillon (0,5 ou 1%).

II.7.3 Rhéologie à l'état fondu :

Les mesures de rhéologie à l'état fondu ont été réalisées au moyen d'un rhéomètre TA ARES équipé d'un four convectif refroidi par azote liquide et chauffé sous flux d'azote pour éviter la dégradation du PA-6. Le capteur utilisé a une sensibilité comprise entre 200 et 0,02 g.cm. Les échantillons analysés sont des disques de 25mm de diamètre. La stabilité thermique des échantillons est déterminée pour chacun d'eux. Des balayages en fréquence sont effectués dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

II.8 Microscopie électronique à balayage

Nous avons utilisé un microscope de type Quanta FEG de la marque FEI. Les observations ont été réalisées sous un vide poussé ($5,86 \cdot 10^{-5}$ Torr) en imposant une tension d'accélération des électrons de 5 kV.

II.9 Mesures mécaniques :

Nous avons effectué toutes nos mesures sur un appareil 2/M commercialisé par la société MTS Instrument Inc et équipé d'un capteur de 10kN. Le logiciel d'acquisition et de traitement des données est le TestWorks 4.0

II.9.1 Traction uniaxiale :

Les mesures de traction sont réalisées sur des barreaux rectangulaires, dont la hauteur était comprise entre 100 et 90mm, d'une largeur de 9,5 à 12mm et d'une épaisseur variant de 3,25 à 3,4mm. Le nombre d'échantillons testés est supérieur à 6 et le nombre minimum de valeurs retenues est de 4 pour la validité des résultats. La vitesse de traverse était de 0,5mm/min. Les échantillons qui cassaient à proximité des mords ou dans les mords n'ont pas été pris en compte, c'est pour cette raison que nous n'avons pu réaliser de mesure de traction dans le sens des fibres et que nous nous sommes focalisés sur le sens transverse. Pour la traction dans le sens des fibres, il aurait fallu coller des talons de même nature que celle de l'échantillon étudié, comme l'indique la norme ISO 3268 d'une éprouvette de type III.

II.9.2 Flexion trois points :

Les mesures de flexion 3 points furent réalisées sur des barreaux rectangulaires dont hauteur était comprise entre 100 et 90mm, d'une largeur de 9,5 à 12mm et d'une épaisseur variant de 3,25 à 3,4mm. Nous avons suivi la norme ISO 178 :2001(F). Le nombre d'échantillons testé est supérieur à 6 et le nombre minimum de valeurs retenues est de 4 pour la validité des résultats. La vitesse de traverse était de 0,5mm/min. La distance entre appuis était de 60mm pour tous les échantillons, ce qui donnait une valeur de L/e (« L » : distance entre appuis et « e » : épaisseur de l'échantillon) comprise entre 18,5 et 17,6. Ces valeurs rentrent dans la gamme de validité de ce type de mesure. Les mesures ayant été limitées au domaine élastique, les échantillons ont ensuite pu être utilisés pour d'autres mesures.

II.9.3 Cisaillement interlaminaire (ILSS) :

Les mesures de flexion avec appuis rapprochés furent réalisées sur des barreaux rectangulaires dont la hauteur était comprise entre 100 et 90mm, d'une largeur de 9,5 à 12mm et d'une épaisseur variant de 3,25 à 3,4mm. Le nombre d'échantillons testé est supérieur à 6 et le nombre minimum de valeurs retenues est de 4 pour la validité des résultats. La vitesse de traverse était de 2mm/min. La distance entre appuis était de 30mm soit un L/e compris entre 8,8 et 9,2. Le logiciel de traitement des données utilisé pour calculer l'aire sous la courbe fut ORIGIN.

II.10 Mesures diélectriques :

L'appareillage utilisé pour ces mesures est un ICAM 2000 CURE ANALYSER produit par la société Micromet Instrument Inc. Trois capteurs diélectriques et trois thermocouples pouvaient y être branchés en même temps. Les capteurs étaient de type IDEX de modèle 036S025 et produit par Netzsch Instrument Inc.

Chapitre III : Etude de la chimie du Polyamide-6 :

III.1 Optimisation des protocoles :

III.1.1 Observations des essais préliminaires:

Nous avons réalisé des synthèses préliminaires en batch (activateur et amorceur ajoutés à la suite dans le caprolactame fondu) dans un tricol chauffé par bain d'huile, puis dans un bécher chauffé sur plaques électrique. Ces premières synthèses furent effectuées sous courant d'azote. Les produits réalisés lors de ces essais présentaient une grande inhomogénéité. Des parties friables côtoyaient des parties dures de même que la coloration de ces essais allait du jaunâtre au blanc. Nous n'avons pas fait de caractérisations physico-chimiques sur ces essais préliminaires car leurs seuls aspects visuels témoignaient de leurs inhomogénéités. Les modifications apportées au mode opératoire initial furent les suivantes :

- réaliser ces synthèses en deux étapes (ajout de l'activateur dans le caprolactame fondu dans un bécher et, dans un autre, ajout de l'amorceur dans le caprolactame fondu, puis mélange du contenu des deux béchers.

- effectuer ces synthèses sous atmosphère et non sous N_2

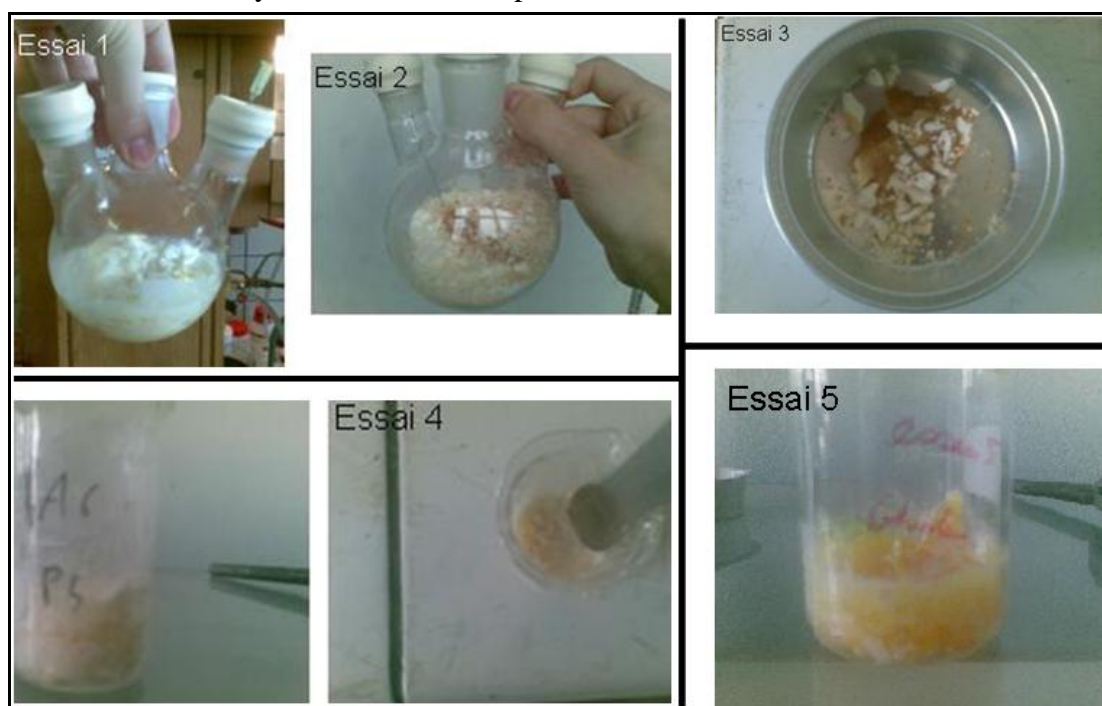


Figure 32 – Photos des essais préliminaires, observation de grandes inhomogénéités.

III.1.2 Mode opératoire optimisé :

Nous avons dû procéder à plusieurs essais (**Figure 32**) pour trouver des conditions de synthèse permettant l'obtention de polyamide-6. Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Van Rijswijk pour mettre en place le mode opératoire [19, 35, 81]. Le protocole optimisé est le suivant :

-20g de caprolactame (CL) ont été pesés et introduits dans 2 béchers de 250mL, préalablement numérotés 1 et 2.

-Ces 2 béchers sont chauffés jusqu'à 135°C sous agitation modérée pour faire fondre le monomère.

-Après 2 à 3 min l'eau, présente dans le monomère qui est très hygroscopique, est évaporée.

-La quantité nécessaire d'acétylcaprolactame (ACL) est prélevée à l'aide d'une pipette de précision et introduite dans le bécher numéroté 1.

-Le bromure de méthyle magnésium (BMM) est contenu dans un flacon sous azote. La quantité nécessaire et calculée est prélevée avec une seringue de 3mL ou 5mL, munie d'une grande aiguille. Cette quantité est ajoutée doucement dans le bécher numéroté 2. Une fois que le dégagement gazeux est fini, on verse le contenu du bécher 2 dans le bécher 1.

-On chauffe sous agitation jusqu'à la température voulue (comprise entre 135°C et 160°C).

-On observe au bout de ces quelques minutes une augmentation de la viscosité du mélange et un changement de coloration : passage du jaune/jaunâtre à blanc.

-Une fois le mélange solidifié et blanc, le chauffage et l'agitation sont coupés. Le bécher est retiré de la plaque chauffante jusqu'à refroidissement.

On a réalisé plusieurs synthèses en faisant varier les rapports de réactifs. Le nom des produits ainsi que ces rapports sont répertoriés dans le **Tableau 13**.

Nom Formulations	Composants	Rapports Molaires (%)	Rapports Massiques (%)
P9	C.L	98,24	97,84
	A.C.L	0,98	1,34
	B.M.M	0,78	0,82
P12	C.L	98,00	97,59
	A.C.L	1,00	1,37
	B.M.M	1,00	1,05
P13	C.L	98,50	98,19
	A.C.L	0,75	1,02
	B.M.M	0,75	0,79
P14	C.L	98,50	98,11
	A.C.L	1,00	1,37
	B.M.M	0,50	0,52
P15	C.L	97,00	96,23

	A.C.L	2,00	2,72
	B.M.M	1,00	1,05
P16	C.L	97,75	97,16
	A.C.L	1,50	2,05
	B.M.M	0,75	0,79
P17	C.L	98,50	98,26
	A.C.L	0,50	0,69
	B.M.M	1,00	1,05
P18	C.L	99,00	98,86
	A.C.L	0,25	0,35
	B.M.M	0,75	0,79
P19	C.L	98,75	98,53
	A.C.L	0,50	0,68
	B.M.M	0,75	0,79

Tableau 13 – Tableau de nomenclature des produits réalisés selon les différentes formulations. Avec, CL : caprolactame, ACL : acétylcaprolactame, BMM : bromure de méthylmagnésium

III.1.3 Caractérisations des produits issus des synthèses essais :

A la suite de ces essais préliminaires, et de l'optimisation du mode opératoire, nous avons réalisé des échantillons d'aspects convenables. Afin de les caractériser et de montrer qu'on obtenait bien du polyamide-6 présentant de bonnes propriétés, les produits furent analysés par FTIR, DSC et par RMN du ^1H et du ^{13}C . Ils furent comparés à une référence commerciale choisie (Ultramid B4F de BASF).

III.1.3.1 Caractérisations microstructurales par spectroscopie Infrarouge :

❖ Spectre comparatif essai/référence:

Nous nous sommes référés aux travaux d'Araujo pour construire le **Tableau 14** regroupant les pics Infra Rouge et leurs attributions en termes de vibration [86]. La comparaison du spectre de référence au spectre d'un des essais nous montre bien que nous avons obtenu un polyamide-6 (**Figure 33**). Cette comparaison nous montre, de plus, qu'il y a de l'eau dans le polyamide de référence, la présence d'eau est aussi observée dans le spectre de notre produit avec des pics larges présents entre 3000 et 3700 cm^{-1} .

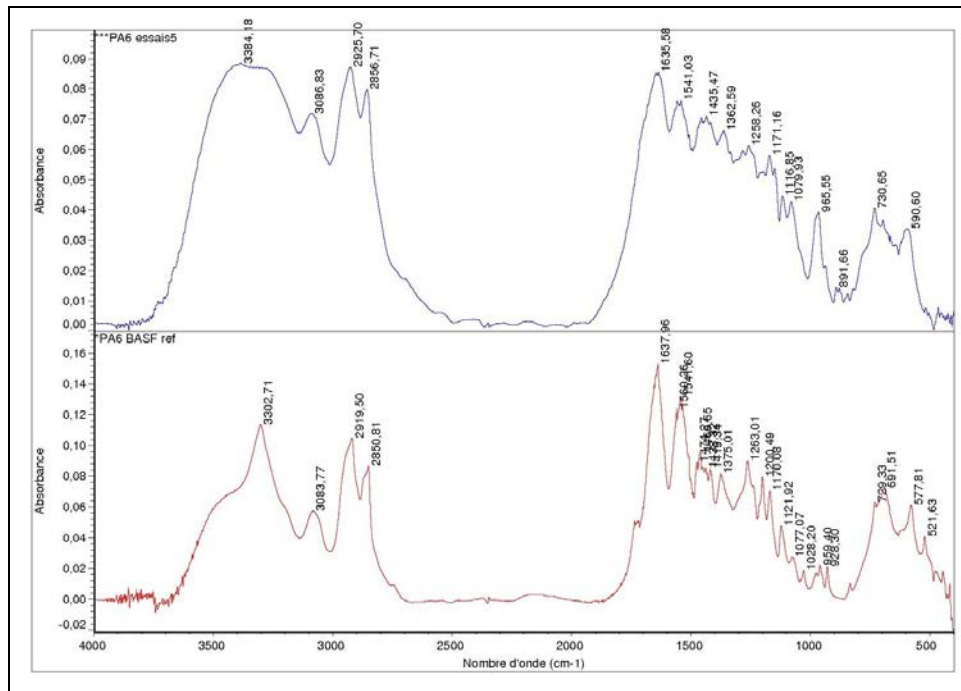


Figure 33 – Spectre Infra rouge comparatif polyamide BASF Ultramid et un essai préliminaire.

❖ Tableau comparatif des bandes IR observées pour 2 essais et de la référence :

La table (Tableau 24) ainsi que les travaux précédemment cités nous ont permis de réaliser un tableau (Tableau 14) comparatif et attributif des fréquences obtenues dans les spectres de deux de nos essais avec celui de référence.

FTIR Assignment	PA6 Amorph.	PA6 α or β	PA6 γ	PA6 Ref BASF	Formulation P9	Formulation P12
Hydrogen bonded N-H stretch		3290	3290	3303	3300	3384
N-H band		3070	3090	3084	3095	3087
CH ₂ asym stretch		2930	2930	2920	2934	2926
CH ₂ sym stretch		2865	2860	2851	2965	2857
Amide I unassoc		1667	1650			1652
Amide I ordered		1647	1643			1646
Amide I		1642	1642	1638	1639	
C=O stretch						
Amide II C-N stretch + C(O)-N-H bend		1545	1562	1560	1544	
amide II unassoc	1560	1540	1560	1542		1541
N vic, CH ₂ bend (α)		1476		1474	1477	
CH ₂ bend		1464	1463	1461	1463	
CH ₂ bend	1440	1436	1442	1438	1438	1436
CO vic, CH ₂ bend (α)		1417		1419	1416	1418
		1374	1369	1375	1371	1363
Amide III (γ)	1281	1265	1269	1263	1262	
(α)		1199		1200	1201	1198
(γ) amorph	1170	1170	1170	1170	1172	1171
Amorph	1124			1122	1122	1117
		1060	1079	1077		1080
C-CO stretch α or γ		959	977	959	977	
C-CO stretch α or γ		930	922	928	929	937
CH ₂ wag		731	730	729		731
Amide V (α & β)		691		692	688	696
Amide VI (α)		579		578	578	

Tableau 14 – Tableau comparatif et attributif des bandes IR des spectres de nos produits et du spectre de référence.

Ce tableau rassemble, selon le code couleur (bleu vert pour la phase amorphe, violet pour la phase cristalline α et β et jaune pour la phase cristalline γ), les différentes phases du PA-6.

III.1.3.2 Analyses thermiques :

Les produits ont été caractérisés par DSC et comparés à la référence (Technyl® S-27 BL). Ces courbes (**Figure 34**) nous indiquent que les températures de fusion et de cristallisation de nos produits correspondent bien à celles du PA-6, respectivement $\sim 220^\circ\text{C}$ et $\sim 180^\circ\text{C}$. On n'observe pas de changement de phases cristallines dans ces conditions d'analyse. Toutefois ils peuvent être observés avec des vitesses de refroidissement plus rapide. Ces phénomènes ont été décrits et étudiés par d'autres auteurs [87-88]. Les travaux de Miri et al., notamment, ont prouvé l'existence de différentes phases cristallines α , β et γ [89].

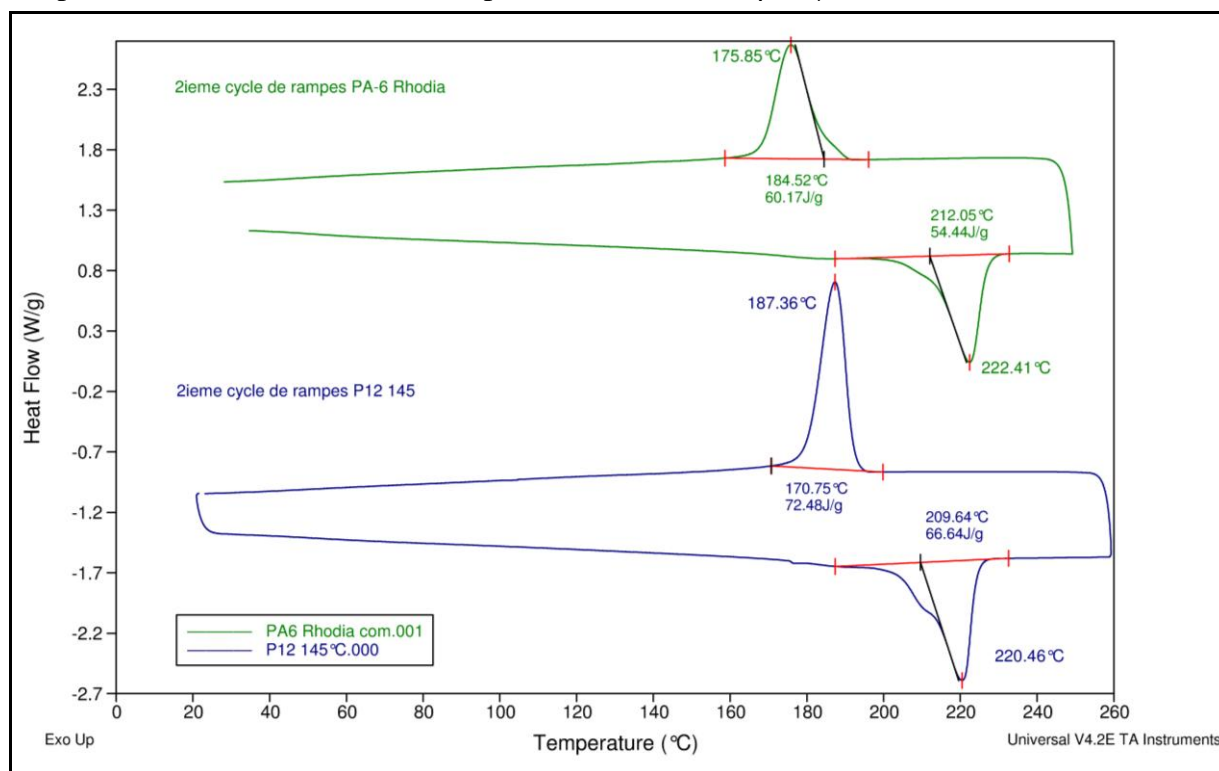


Figure 34 – DSC comparatives d'un polyamide-6 de Rhodia (Technyl® S-27 BL) et d'un essai (P12 145).

III.1.3.3 Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire ^1H et ^{13}C :

La synthèse effective de PA-6 a aussi été confirmée par RMN ^1H et ^{13}C . Les spectres ^1H de deux produits réalisés dans des conditions différentes (**Figure 36** et **Figure 37**) ainsi que les spectres ^{13}C (**Figure 39** et **Figure 40**) de ces mêmes produits ont été comparés aux spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C (**Figure 35** et **Figure 38**) du polyamide-6 Ultramid fourni par BASF.

Le chevauchement de pics et les massifs observés sur les spectres de RMN du ^1H rendent très difficile leurs analyses précises, cependant, l'allure générale et les zones de déplacements de ces massifs sont identiques entre les spectres obtenus sur le PA-6 de référence (BASF Ultramid) et les produits obtenus lors des essais (issus des réactifs de Bruggemann Chemical et le P9 140°C). Les résonances vers 8 ppm en RMN ^1H peuvent être attribuées aux protons des amides. Cela nous permet d'affirmer que l'on obtient du polyamide-6 lors de nos essais. De plus, les spectres de RMN ^{13}C viennent confirmer ces résultats par la présence d'une résonance sur tous les spectres à 165ppm qui correspond à la résonance d'un carbone portant la fonction amide. Les résonances comprises entre 20 et 45 ppm correspondent aux carbonnes sp³ de la chaîne. Tous les produits issus des essais n'ont pas systématiquement été analysés par RMN du fait du coût élevé de l'acide formique deutéré (DCOOD).

❖ Spectres RMN ^1H permettant la comparaison entre nos produits et une référence :

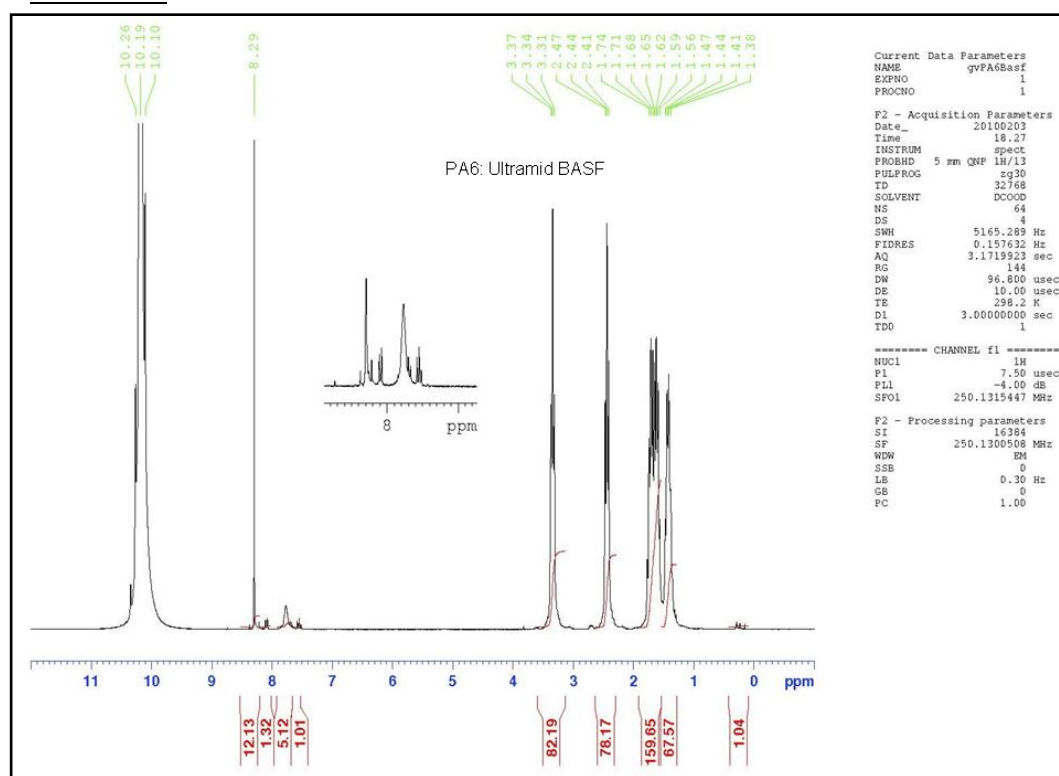


Figure 35 – Spectre RMN ^1H du PA6 de BASF dans DCOOD.

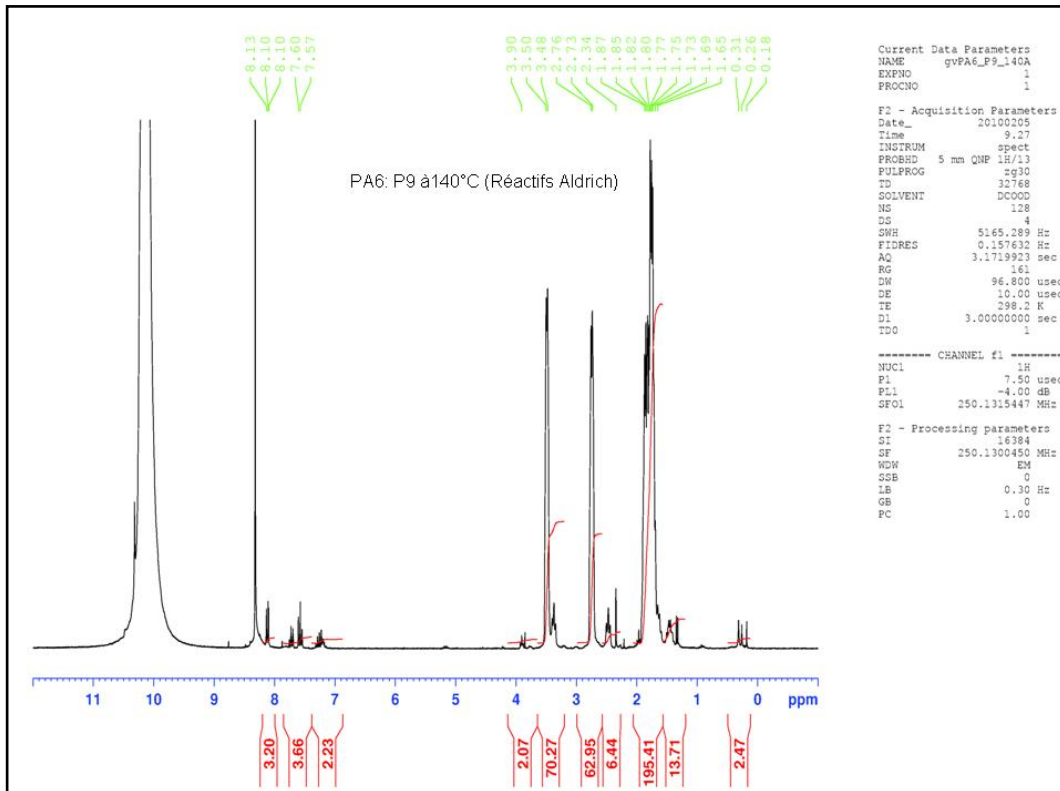


Figure 36 – Spectre RMN ¹H du P9 140°C dans DCOOD.

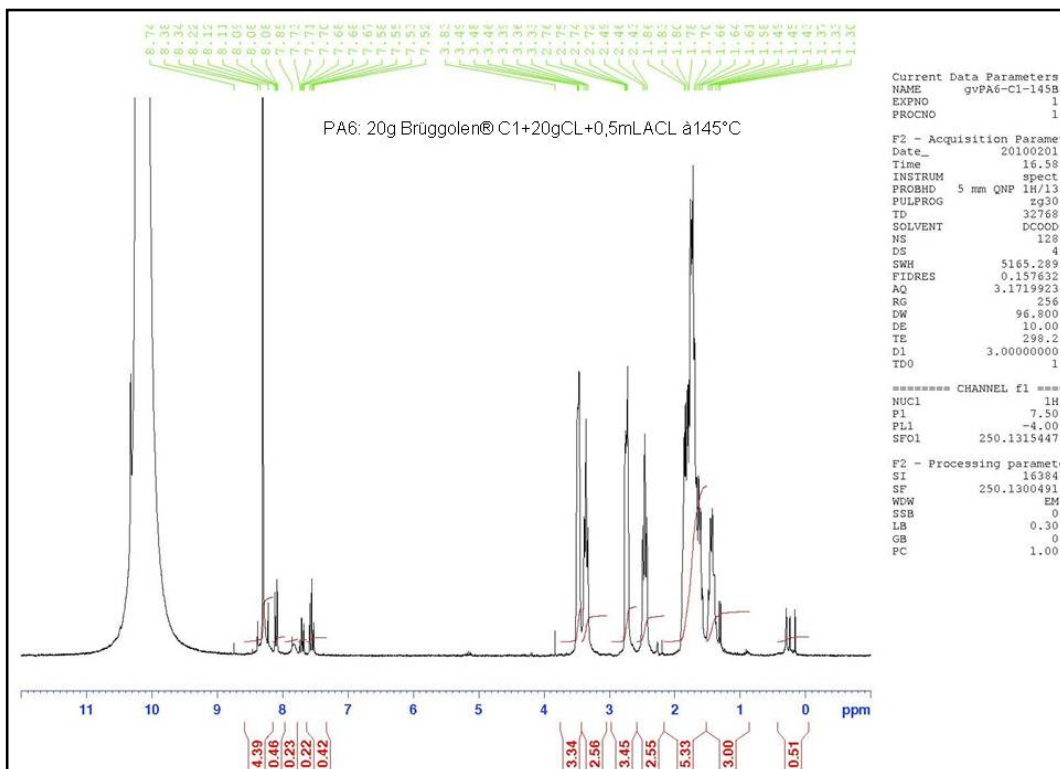


Figure 37 – Spectre RMN ¹H d'un essai (20g de Brüggolen® C1+20g CL+0,5mL ACL) dans DCOOD.

❖ Spectres RMN 13C permettant la comparaison entre nos produits et une référence :

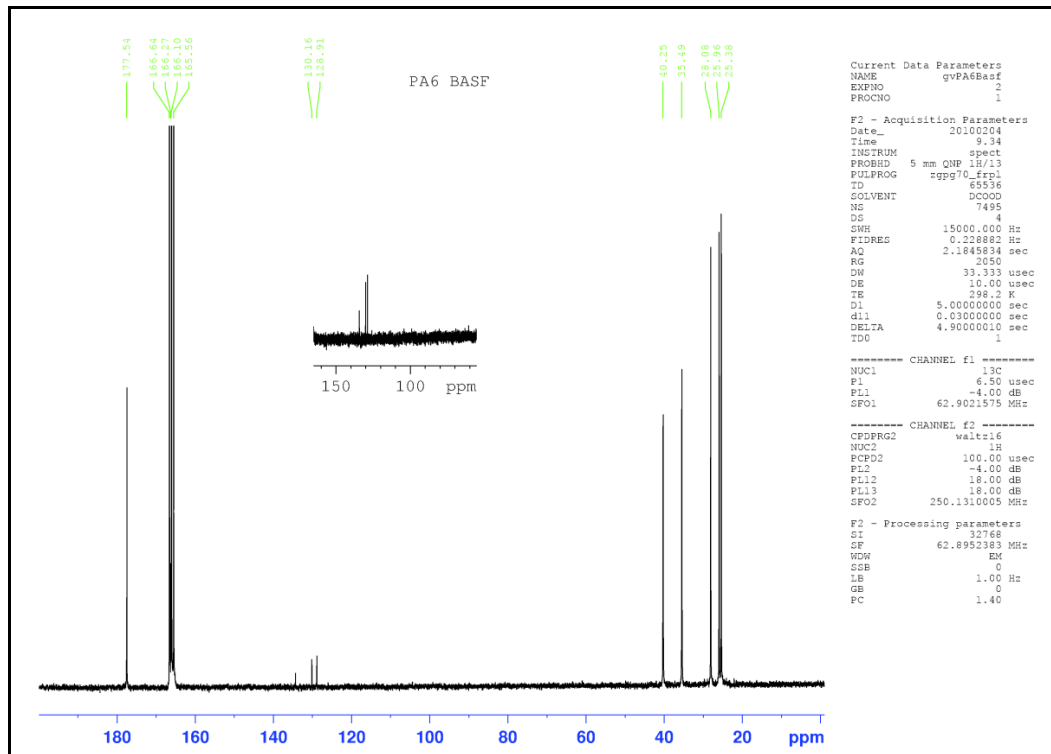


Figure 38 – Spectre RM ^{13}C du PA6 de BASF dans DCOOD.

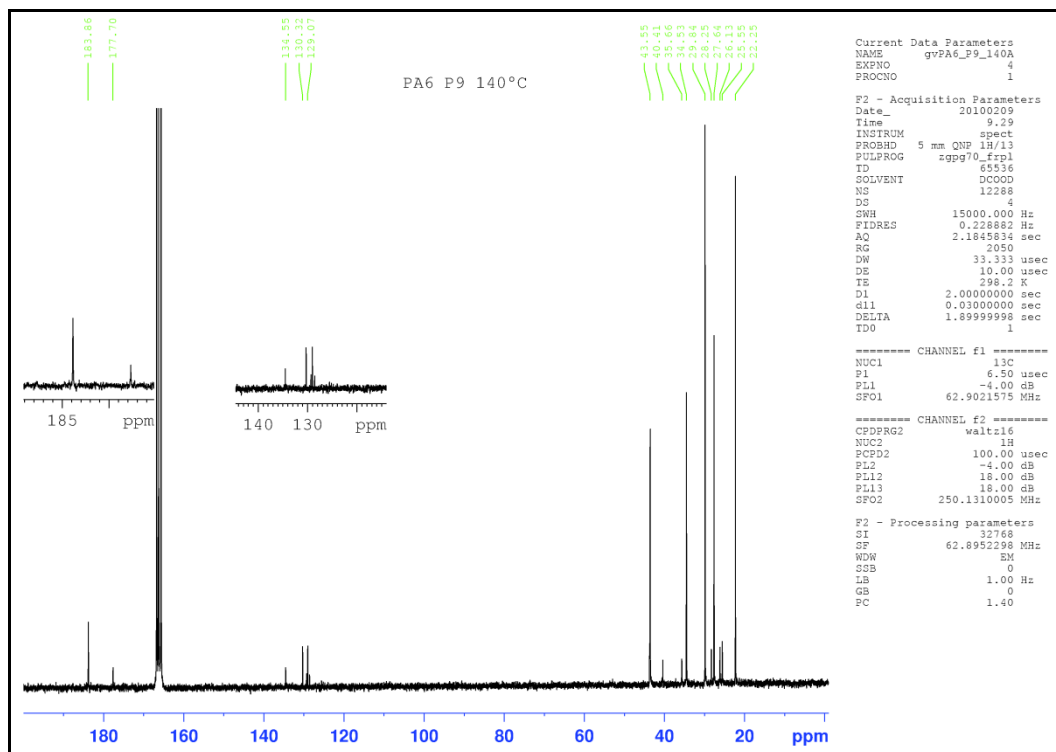


Figure 39 – Spectre RMN ^{13}C du P9 140°C dans DCOOD effectué sous 250MHz.

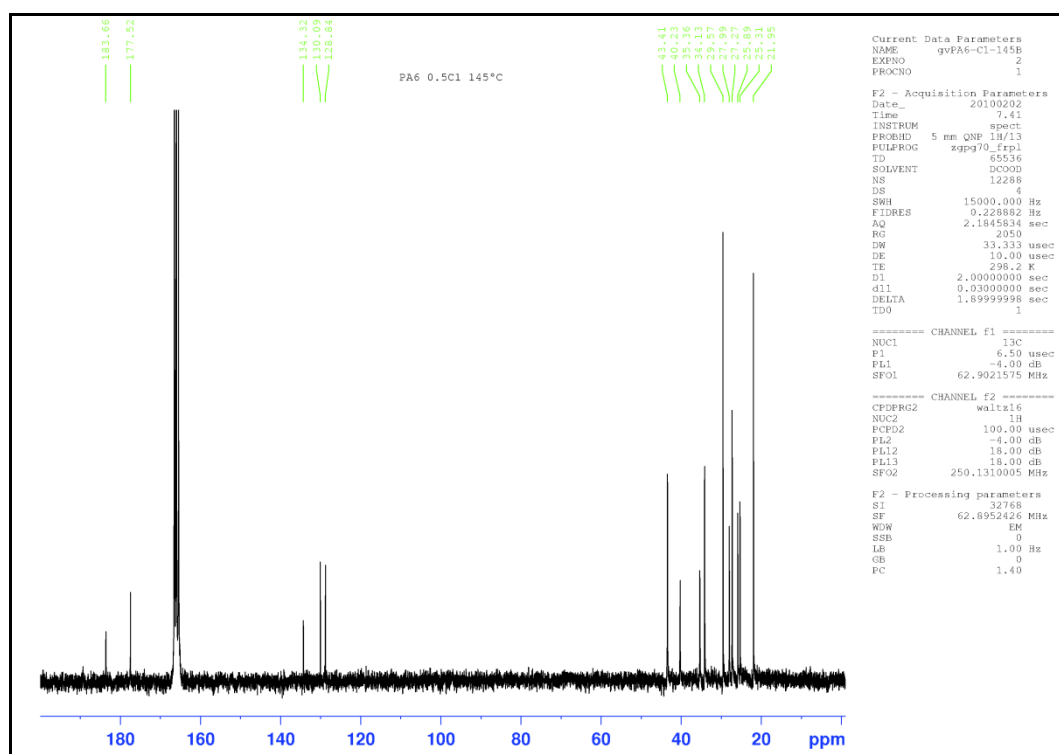


Figure 40 – Spectre RMN ^{13}C d'un essai (20g de Bruggolen® C1+20g CL+0,5mL ACL) dans DCOOD effectué sous 250MHz.

III.2 Influence des conditions de synthèse sur le comportement rhéocinétique au cours de la réaction:

Le but de cette partie est d'identifier des conditions optimales de synthèse pour l'étape d'injection et permettant l'obtention d'une matrice aux propriétés finales satisfaisantes. Il s'agit de synthétiser du polyamide-6, dans des conditions proches de celles utilisées dans l'industrie. Nos conditions expérimentales sont en revanche différentes de celles choisies et décrites dans la littérature. En effet, les conditions de synthèse détaillées dans la bibliographie sont très exigeantes sur le séchage des réactifs de départ. De plus, les synthèses sont réalisées sous gaz inerte (N_2 ou Ar). Ces conditions ne sont pas adaptées au milieu industriel car elles augmentent considérablement les coûts. Nous avons donc réalisé ces synthèses sans prendre toutes ces précautions. Nous n'avons ni séché nos réactifs ni utilisé de gaz inerte pour nos expériences. Nous avons fait varier dans ces conditions, le rapport molaire des réactifs de départ ainsi que la température de synthèse. Les informations tirées de l'étude bibliographique nous ont permis de sélectionner une gamme de températures susceptible d'être satisfaisante. En revanche, n'ayant que peu de précisions sur les rapports molaires ou massiques de réactifs, nous avons dû en expérimenter un nombre élevé pour trouver des conditions optimales. Par ailleurs, la littérature sur le polyamide-6 anionique ne s'est, jusqu'à présent, pas penchée sur la caractérisation rhéocinétique d'une polymérisation par ouverture de cycle. Néanmoins, de nombreux travaux intéressants ont étudié la rhéocinétique de différents systèmes réactifs tels

que le polyamide-12 (PA-12) avec Manson et al., le poly(ϵ -caprolactone) avec Cassagnau et al. ainsi que le poly(acide lactique) (PLA) avec Prébé et al. [90-92].

La méthode a consisté à réaliser des polymérisations dans un rhéomètre à géométrie couette afin de mesurer la variation de viscosité en fonction du temps et donc au cours de la réaction. Nous modifions un paramètre à la fois (température ou formulation) pour avoir une meilleure compréhension des phénomènes. L'évolution de la viscosité est en effet un paramètre majeur à maîtriser pour le procédé. Les produits finaux ont été analysés par diverses techniques physico chimiques et thermiques. Un suivi en dynamique aurait apporté de plus amples informations, mais pour cela il aurait fallu disposer d'un appareil avec dispositif dédié.

III.2.1 Mode opératoire :

Nous avons utilisé ce protocole pour toutes les expériences.

La préparation des réactifs est effectuée en suivant le protocole décrit en III.1.1. 5 mL de leurs contenus respectifs sont prélevés, puis injectés rapidement dans le godet du rhéomètre. La mesure est ensuite lancée. Il faut prévoir un bouchon de papier à mettre sous la pipette lors du transvasement du bécher au godet de mesure afin d'éviter les fuites et le risque de brûlures. Afin de mélanger les deux solutions dans le godet, on prélève lors du deuxième transvasement (5mL du bécher 2) un peu de la solution que l'on réinjecte.

III.2.2 Evaluation des incertitudes :

Le problème le plus important rencontré durant ces expériences est le manque de précision sur l'instant de lancement des mesures après préparation des mélanges. En effet, celui-ci peut varier de quelques dizaines de secondes. Même en étant le plus rigoureux possible, ce paramètre reste le plus délicat à maintenir constant, car le rhéomètre ne se trouve pas sur la même paillasse que les plaques chauffantes, celles-ci étant sous hotte.

Le second problème est celui du maintien de la température de consigne et de son réglage. En effet, il est très difficile de conserver la même température tout au long de la réaction. Ceci est dû, d'une part, à la différence de température des mélanges introduits ($\sim 132^\circ\text{C}$ à l'arrivée dans le tube) et, d'autre part, à l'exothermie de la réaction. La température peut donc varier de 1 à 3 degrés au cours de la réaction. De plus, comme signalé précédemment, le thermocouple ne se trouve pas dans le tube, mais est placé au contact de sa périphérie ce qui ne peut nous renseigner sur la température réelle au sein du mélange. Après vérification par introduction d'un thermocouple dans le godet contenant du caprolactame pur, nous constatons que la température affichée par le thermocouple de l'appareil diffère de seulement $0,3^\circ\text{C}$ par rapport à celle affichée par l'appareil.

Le troisième problème vient de la technique elle-même. La cristallisation débute en général sur l'axe métallique rotatif, plus froid et se poursuit en croissant de manière concentrique afin

de rejoindre les parois du godet. Il arrive parfois que cette cristallisation commence à la fois sur l'axe et sur les parois. Dans ce cas, il est assez fréquent qu'il arrive un phénomène de décrochage, c'est-à-dire que les 2 blocs cristallins ne « s'accrochent » pas l'un avec l'autre et glissent l'un par rapport à l'autre. Ce décrochement est toujours observé lorsque la cristallisation apparaît tardivement. Le léger retrait dû à la cristallisation accentue ce phénomène. Cela engendre une rupture sur la courbe viscosité en fonction du temps. Ce « décrochement » apparaît plus ou moins tardivement selon la vitesse de cristallisation. Plus la cristallisation sera lente et plus ce « décrochement » arrivera tôt (cas du P17 et P19) ; alors que dans le cas du P13, on observe un décrochement, mais qui sera finalement annulé par le fait que le produit continue à cristalliser et que les deux blocs finiront par fusionner au bout d'un certain temps (~2000 sec) et, de ce fait, la viscosité continuera d'augmenter.

Il existe deux types d'incertitudes : celles liées aux appareils d'une part et celles liées à l'expérimentateur d'autre part. Nous négligerons celles des appareils et nous nous focaliserons sur celles de l'expérimentateur. Nous avons donc tenté d'évaluer ces incertitudes en reproduisant trois fois la même synthèse à la même température et nous avons effectué les mêmes types d'analyses sur les produits finaux que celles réalisées dans les études précédentes. Ceci nous a permis de déterminer pour chaque type d'analyse un pourcentage d'erreur (Tableau 15).

Nom Produit	Ratios molaire	T fusion (°C)	Enthalpie fus (J/g)	T crist (°C)	Enthalpie crist (J/g)	taux crist (%)	Conversion à 225°C	Masses molaire (g/mol)
P9 145°C	CL: 98,24% ACL:0,98% BMM: 0,78%	217	58	173	55	29	1	16655
		213	65	170	64	34	1	11386
		211	63	176	62	33	1	24404
Incertitude		3	4	3	5	2	1	6509
Moyenne		214	62	173	60	32	96,1%	17482
Pourcentage erreur		1,4%	6,5%	1,7%	8,3%	6,3%	1,0%	

Tableau 15 – Tableau regroupant toutes les données des calculs d'incertitude

III.2.3 Expériences et premières observations :

Afin de trouver un comportement rhéo-cinétique adapté au procédé, une large gamme de formulations fut explorée. La Figure 41 représente la totalité des courbes de chaque échantillon. Ces courbes représentent la viscosité (en mPa.s) en fonction du temps (s). Une sélection des formulations les plus adaptées sera effectuée par la suite. Ces courbes nous montrent des comportements différents selon les formulations introduites : la viscosité croît

plus ou moins rapidement. Il arrive parfois qu'il n'y ait pas d'augmentation de viscosité, ce qui traduit l'absence de réaction, qui peut être attribuée à un taux trop faible soit de l'amorceur (cas du P14) soit de l'activateur (cas du P18). Il arrive aussi que la viscosité augmente légèrement et puis se stabilise (cas du P17 et P19). Ce phénomène sera détaillé plus précisément dans la partie « difficultés rencontrées » (partie III.3). Dans tous les autres cas, une forte augmentation de viscosité est observée plus ou moins rapidement. Cette augmentation est majoritairement due à la cristallisation du PA-6 en croissance. En effet, la température de synthèse est inférieure à la température de cristallisation du polyamide-6 qui est d'environ 180°C [30, 87, 93-96]. Les travaux de Billon et al. sur la généralisation des théories classiques de cinétique globale de cristallisation, mettant en corrélation l'approche d'Evans et d'Avrami, nous permettent de dire que plus la température de synthèse sera inférieure à la température de cristallisation, plus la cristallisation sera rapide [97]. Cela peut être au détriment de la croissance des chaînes de polymère et donc de la conversion. Cette approche théorique est corroborée par les observations réalisées et décrites dans les travaux de Van Rijswijk et al. [35]. En effet, plus la température de synthèse est basse et plus la cristallisation est rapide. Cette cristallisation emprisonne parfois du monomère qui ne peut donc plus réagir et qui est retrouvé dans le produit final. Ces observations sont confirmées par les travaux de Wilfong et al. qui portent sur la séparation de la polymérisation et de la cristallisation au cours de la réaction de formation de PA-6 par voie anionique [98]. Ils utilisent dans leurs travaux le système à base de sodium et amorceur bis carbamoyl. Par ailleurs, le monomère résiduel, que l'on retrouve dans les cas d'une cristallisation trop rapide, fragilise et détériore grandement les propriétés du matériau final, comme nous le verrons plus en détail dans la suite de ce travail.

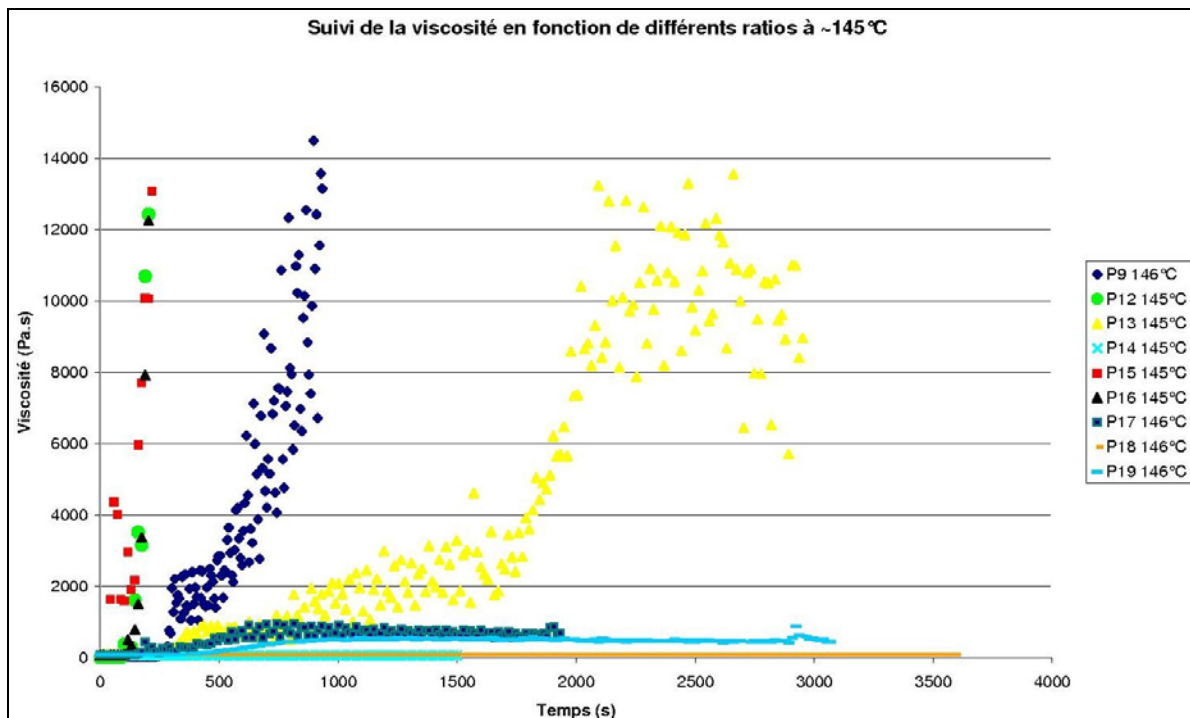


Figure 41 – Courbes représentant la variation de viscosité de différents types de formulation synthétisées à 145°C.

La **Figure 41** représente l'évolution de la viscosité en fonction du temps pour une large gamme de formulations. Ces formulations sont présentées dans le **Tableau 13**. Après cette approche générale, trois d'entre elles ont été plus spécialement étudiées. En effet, les temps de réaction des formulations P9, P12 et P13 semblent compatibles avec ceux qu'exige le procédé (200 à 1000sec). Une étude détaillée va se focaliser sur l'influence des conditions de synthèse sur la rhéocinétique à température donnée, sur l'influence de la température sur la rhéocinétique et enfin par la caractérisation physicochimique des produits obtenus dans ces conditions.

III.2.4 Influence des formulations de réactifs sur la viscosité au cours de la réaction à température constante de 145°C:

Le **Tableau 16** rassemble les trois formulations choisies et exprimées en pourcentage molaire.

Formulations	Ratios Molaires
P9	CL: 98,24% ACL:0,98% BMM: 0,78%
P12	CL: 98% ACL:1% BMM: 1%
P13	CL: 98,5% ACL: 1% BMM: 0,5%

Tableau 16 – Constitution des formulations P9, P12 et P13.

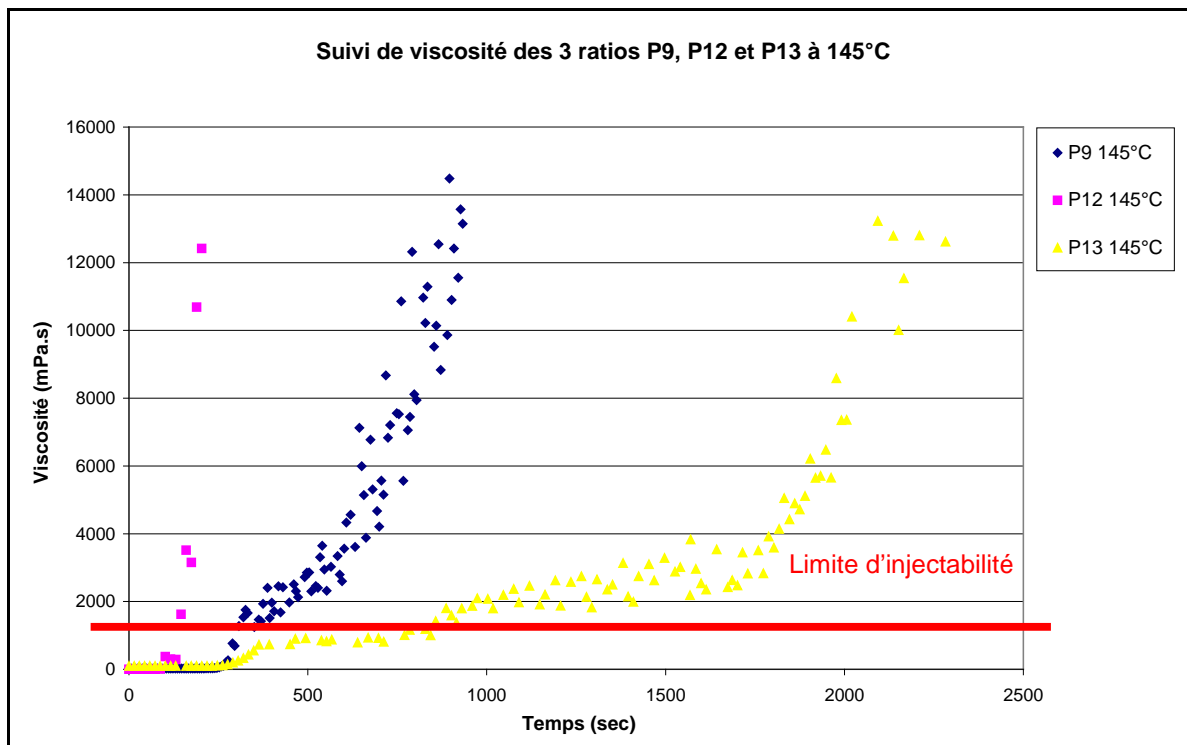


Figure 42 – Variation de viscosité au cours du temps des formulations P9, P12 et P13 synthétisées à 145°C.

La **Figure 42** présente l'évolution de la viscosité (en mPa.s) en fonction du temps (s) pour les trois compositions : on observe trois profils d'évolutions différents. La formulation P12 est celle qui atteint la viscosité limite le plus rapidement (<300 s). Cette augmentation, comme expliqué précédemment, est due majoritairement au phénomène de cristallisation. Cette rapide cristallisation est explicable par une quantité d'amorceur et d'activateur plus importante que pour les autres compositions. En effet, comme indiqué dans le **Tableau 16**, le mélange est composé de 98% de monomère (caprolactame) pour 1% d'amorceur (bromure de méthyle magnésium) et 1% d'activateur (acétylcaprolactame). La formulation P13 présente quant à elle l'augmentation de viscosité la plus lente, et atteint la viscosité limite relativement lentement (~700 s) ; elle présente une constitution de 98,5% de monomère (CL), 0,5% d'amorceur (BMM) et 1% d'activateur (ACL). La formulation P9 présente un temps d'atteinte de la viscosité limite intermédiaire à ces deux extrêmes (~350 s). Les temps indiqués entre parenthèses correspondent au temps que mettent les mélanges pour atteindre la viscosité limite d'injectabilité relative au procédé RTM ; ce temps sera appelé « temps d'injectabilité limite ». La viscosité du mélange lors de l'injection doit être inférieure à 1 Pa.s pour des cisaillements faibles, car le diamètre de la buse d'injection est gros (4 mm) et un débit du fluide assez lent (160g/min soit $2,66 \cdot 10^{-3}$ kg/s). En effet, au dessus de cette viscosité, le mélange s'écoule moins facilement ou nécessite l'utilisation d'une pression d'injection élevée, ce qui ne correspond plus aux critères du procédé RTM, qui est un procédé basse pression. Par ailleurs, nous constatons que nous pouvons ajuster ce temps d'injectabilité limite en jouant sur les quantités de réactifs. Ce paramètre rendra plus flexible le procédé en fonction de la taille de la pièce à réaliser.

Ces observations sont toutefois à modérer car on doit tenir compte de l'incertitude de ces mesures qui ont été décrites dans la partie III.2.2.

III.2.5 Influence de la température de synthèse sur la viscosité au cours de la réaction sur trois formulations (P9, P12 et P13) :

La température affecte la conversion et le degré de cristallinité, elle doit donc influencer également la viscosité au cours de la réaction. Cinq températures ont été étudiées : 135, 140, 145, 150 et 155°C. Les figures présentées ci-après représentent les courbes retraçant l'évolution des viscosités en fonction du temps. L'échelle est fixée de manière à faciliter l'observation des changements d'une figure à l'autre.

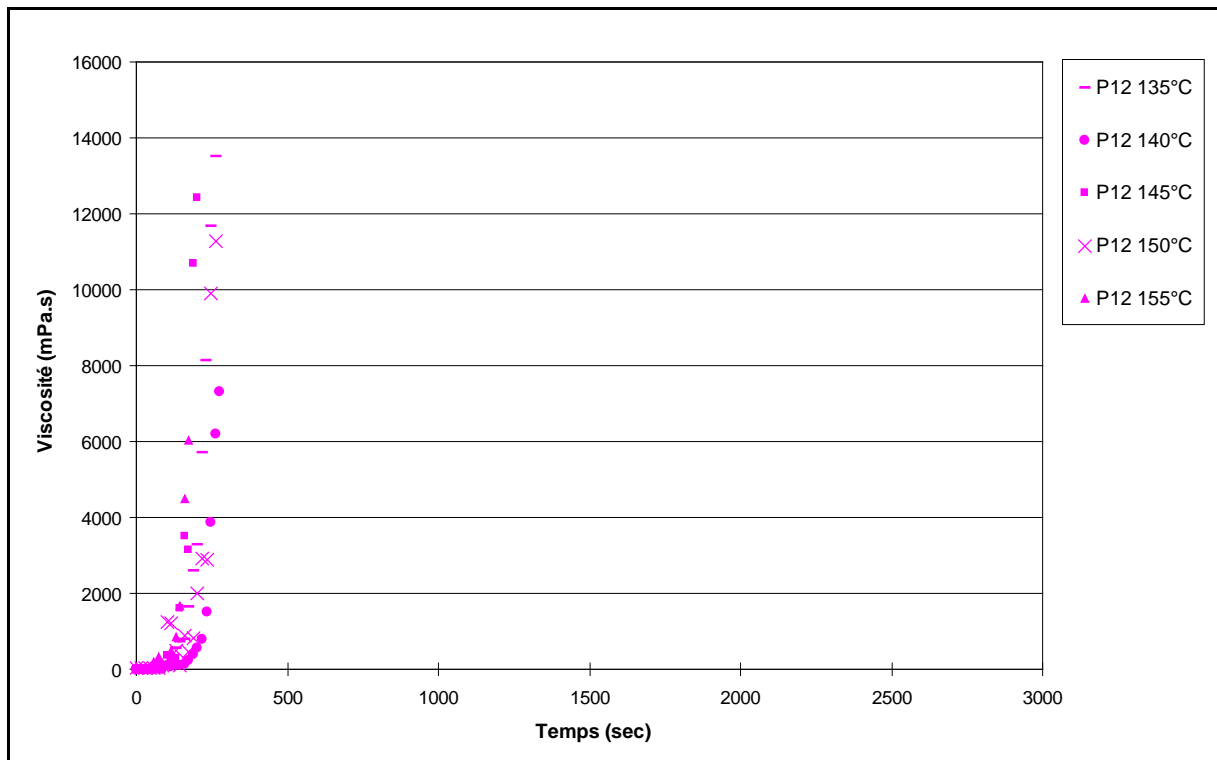
❖ Influence de la température sur la rhéocinétique de la formulation P12 :

Figure 43 – Variation de viscosité au cours du temps de la formulation P12 à 135, 140, 145, 150 et 155°C.

La Figure 43 représente les évolutions de viscosité en fonction du temps pour la composition P12 à 135, 140, 145, 150 et 155°C. Cette figure nous permet de constater l'insensibilité de la rhéocinétique à la température pour cette formulation. Cela pourrait être expliqué par la quantité importante d'activateur et d'amorceur. En effet, plus on introduit d'amorceur et d'activateur, plus la réaction est rapide. Cette observation nous permet de dire qu'on ne pourra pas utiliser la température de synthèse pour moduler le temps d'injection dans le procédé si l'on utilise des taux d'activateur et d'amorceur trop élevés.

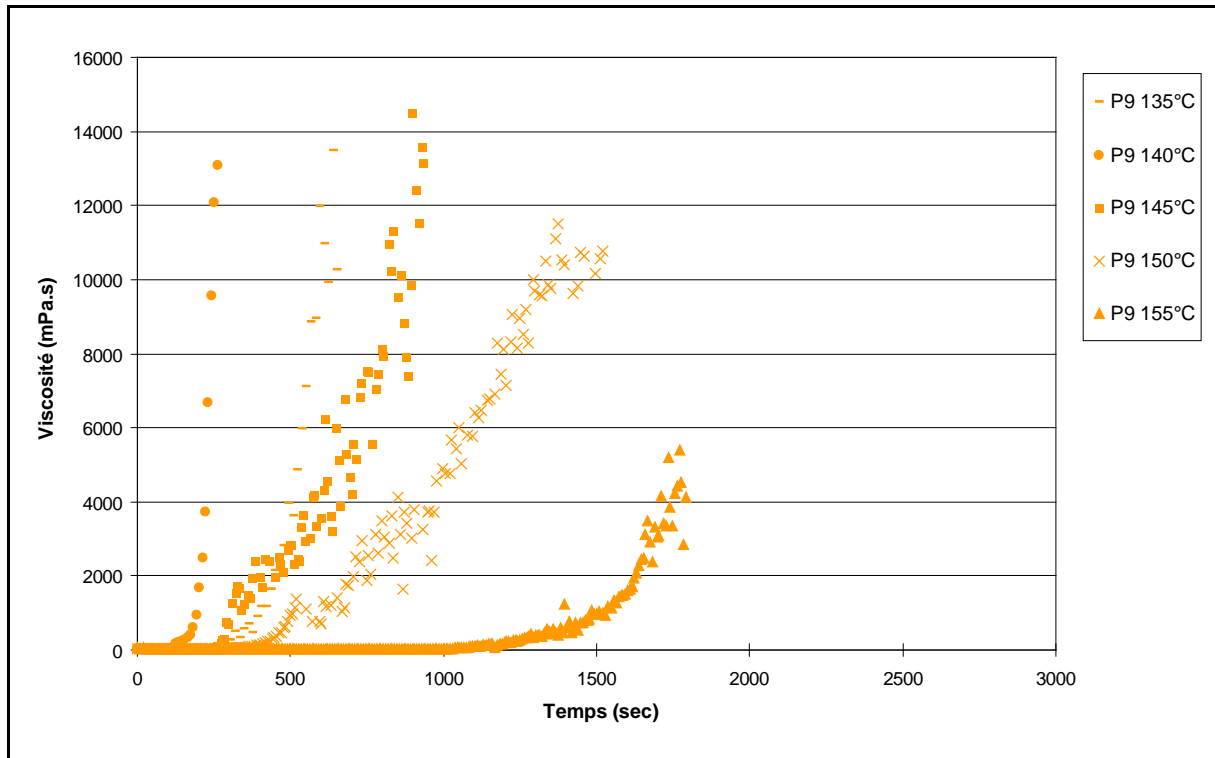
❖ Influence de la température sur la rhéocinétique de la formulation P9 :

Figure 44 – Variation de viscosité au cours du temps de la formulation P9 à 135, 140, 145, 150 et 155°C.

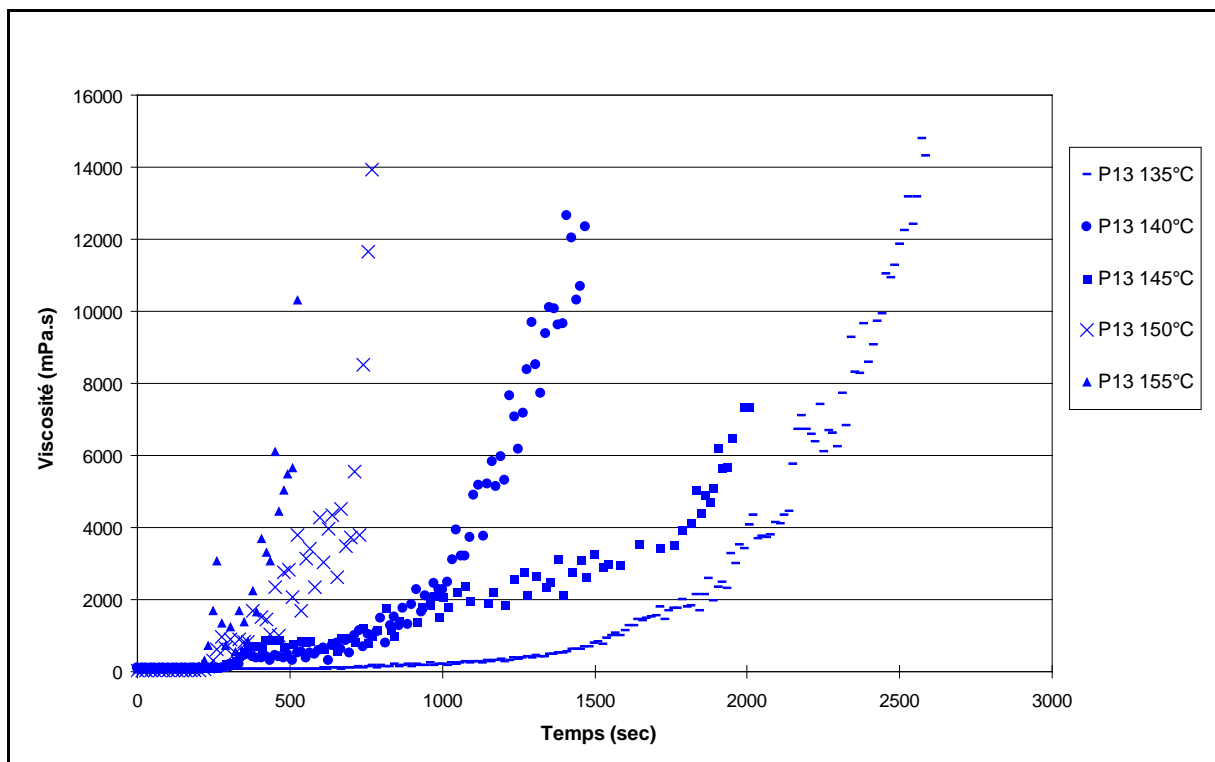
❖ Influence de la température sur la rhéocinétique de la formulation P13 :

Figure 45 – Variation de viscosité au cours du temps de la formulation P13 à 135, 140, 145, 150 et 155°C.

La **Figure 44** représente les évolutions de viscosité de la composition P9 au cours du temps à 135, 140, 145, 150 et 155°C. L'augmentation de viscosité est de plus en plus lente au fur et à mesure que la température de synthèse augmente. La **Figure 45** représente les évolutions de viscosité au cours de la réaction pour la composition P13 pour les cinq mêmes températures.

Nous avons précédemment reporté, en nous appuyant sur la littérature, l'influence des rapports d'amorceur et d'activateur sur la polymérisation [15, 17, 19, 99-100] (**partie I.1.2.**). Nous discuterons par conséquent dans cette partie uniquement de l'influence de la température.

Nous sommes en présence de deux comportements opposés. En effet, le cas de la formulation P9 est en désaccord avec les comportements classiquement observés. La réaction devrait être de plus en plus rapide lorsque la température de synthèse est de plus en plus élevée, ce qui n'est pas le cas. Dans le cas de la polymérisation par ouverture de cycle du caprolactame, nous observons une compétition entre la cristallisation et la polymérisation (accroissement des chaînes de PA-6). Lorsque la température de synthèse est bien inférieure à la température de cristallisation, celle-ci est très rapide. La loi d'Avrami décrite dans les travaux de Billon et al. permet d'expliquer ce phénomène [97]. Les chaînes de polymères ont à peine le temps de se former et de s'accroître qu'elles sont déjà en train de cristalliser. Ce phénomène peut permettre d'obtenir des masses molaires élevées, en concentrant du monomère activé ou non dans la phase amorphe visqueuse, au cours de la réaction, ce qui pourrait être le cas pour les températures comprises entre 140°C et 155°C. Lorsque ce phénomène est poussé à l'extrême et que la température est trop basse (135°C), la cristallisation est trop rapide et emprisonne du monomère qui, de ce fait, ne peut plus réagir, ce qui affecte à la fois les masses molaires mais aussi le degré de conversion. Les mesures de masses molaires et de degré de conversion détaillées dans la **partie III.2.6.** viennent par ailleurs corroborer cette explication.

On retrouve ce phénomène dans les travaux de Prébé et al. concernant la polymérisation *in situ* de poly(acide lactique) en présence de charges silicatées [101]. Ils retrouvent la compétition cristallisation / allongement de chaînes en fonction de la température de synthèse. Ils montrent que, sous une certaine température (150°C), la cristallisation est largement favorisée au détriment de l'accroissement des chaînes et du taux de conversion. On peut dire que la température agit sur la prédominance du phénomène qui lui-même régit la réaction. En effet, lorsque la réaction est effectuée sous une certaine température (température de cristallisation ou température inférieure), c'est la cristallisation qui contrôle majoritairement cette réaction alors que, lorsque cette même réaction est réalisée au dessus, c'est la polymérisation qui est majoritaire. C'est ce qu'on observe pour les formulations P9 et P13.

Dans le cas de la formulation P9, nous pouvons donc attribuer l'évolution de la viscosité majoritairement à la cristallisation. De ce fait, l'augmentation de viscosité due essentiellement

à cette cristallisation est plus rapide aux températures plus basses (135°C) et bien inférieures à la température de cristallisation du PA-6.

Dans le cas de la formulation P13, ce n'est pas la cristallisation qui gouverne la rhéocinétique mais la croissance des chaînes dont la cinétique est d'autant plus rapide que la température de réaction est élevée. Nous pouvons attribuer ce phénomène à la croissance des chaînes qui l'emporterait, dans un premier temps, sur la cristallisation, qui interviendrait plus tard, mais contrairement au cas du P9 elle ne contrôlerait pas la réaction.

Cet effet de la température est un atout qui permettra de s'adapter aux conditions du procédé.

III.2.6 Influence de ces conditions de synthèse sur les propriétés physico-chimiques des trois formulations (P9, P12 et P13) :

Le **Tableau 17** nous présente les paramètres importants à connaître et à maîtriser pour le procédé et pour les propriétés physico-chimiques du matériau final. Les résultats consignés dans ce tableau présentent une certaine hétérogénéité, ce qui rend impossible l'étude au cas par cas. Toutes les formulations offrent des températures de fusion cohérentes et peu éloignées de ce qu'on peut attendre d'un PA-6 commercial.

- Les masses molaires viscosimétriques sont comprises entre 14000 et 27000 g.mol⁻¹ et les taux de cristallinité entre 25 et 42%, ce qui constitue des valeurs raisonnables pour des applications « matériaux ». Sachant que, selon l'histoire thermique des polyamides, ces taux varient.

Pour les formulations P9 et P12, dont la rhéocinétique est gouvernée par la cristallisation, des conversions en général assez importantes sont atteintes. Ceci est cohérent avec la concentration du monomère dans la phase amorphe. Pour la formulation P13, dont la rhéocinétique est supposée être pilotée par la croissance de chaîne et une cristallisation plus tardive, on constate au contraire des conversions globalement plus faibles. En revanche, les températures de fusion, les taux de cristallinité et les masses molaires viscosimétriques, semblent globalement peu dépendantes de ces conditions de synthèse.

Formulations	T synthèse (°C)	Rapports molaires	T fusion(°C) ±3°C	X _c (%) ±3%	Taux conversion ±1%	M _v (g/mol) ±5000	Temps atteinte η limite injectabilité (s) ± 90s
P9	135	CL: 98,24% ACL:0,98% BMM: 0,78%	222	29	89	20 000	300
	140		218	33	74	17 000	160
	145		225	29	96	16 000	260
	150		213	26	88	24 000	450
	155		225	32	96	18 000	1450
P12	135	CL: 98% ACL:1% BMM: 1%	216	36	82	21 300	175
	140		224	36	86	17 100	220
	145		218	40	95	17 100	145
	150		222	42	90	16 600	125
	155		222	35	94	16 500	115
P13	135	CL: 98,5% ACL:0,75% BMM: 0,75%	217	27	73	21 600	1500
	140		198	26	62	14 000	350
	145		216	30	74	27 000	300
	150		216	30	88	19 000	260
	155		214	31	94	24 800	240

Tableau 17 – Caractéristiques physicochimiques et temps de début de cristallisation des PA-6 obtenus à partir des différentes formulations.

III.3 Influence des conditions de synthèse sur les comportements viscoélastiques des produits finaux aux états solide et fondu :

Cette étude a pour but de déterminer l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés viscoélastiques des polyamides obtenus. En effet, les caractéristiques principales ainsi mesurées nous permettront de comparer les propriétés de l'APA6 ainsi obtenu avec les données de la littérature, et aussi d'évaluer ses qualités en tant que matrice d'un composite.

III.3.1 Tenue thermomécanique des PA-6 obtenus :

La rhéologie à l'état solide permet d'étudier un matériau sous faibles déformations et permet de relier la structure (taux de cristallisation essentiellement) aux propriétés viscoélastiques. Les mesures permettent de déterminer des caractéristiques telles que les modules (conservation G' et perte G''), la viscosité dynamique complexe (η^*), la température de transition mécanique associée à la transition vitreuse, etc. On peut ainsi comparer les valeurs obtenues pour différents polyamides, et également les positionner en termes de tenue thermomécanique. Nous étudierons l'influence des conditions de synthèse (rapports de constituants et températures de synthèse) sur ces caractéristiques. Les expériences sont réalisées sur des échantillons non étuvés et sous air. Nous avons comparé les deux formulations dont les propriétés rhéocinétiques étaient les plus compatibles avec le procédé. Il s'agit des deux formulations précédemment citées : P9 (ACL=0,98 / CL=98,24 / MMB=0,78) et P13 (ACL=0,75 / CL=98,5 / MMB=0,75). On étudiera seulement trois températures de synthèse 135, 145 et 155°C pour, d'une part, pouvoir négliger les erreurs expérimentales et, d'autre part, simplifier l'étude.

La **Figure 46** représente le module élastique G' et la tangente de l'angle de perte δ en fonction de la température. Aux basses températures, le module élastique est de l'ordre du GPa, valeur cohérente avec un polymère à l'état vitreux. Entre -10 et 60°C, une chute de module est observée, accompagnée d'un maximum de tangente δ . Cette transition correspond à la relaxation α , relaxation thermomécanique associée à la transition vitreuse [31, 102]. Au dessus T_α , le module mesuré, est lié aux enchevêtrements et surtout à la présence de cristallinité. Les polymères obtenus à partir des formulations P9 et P13 présentent des caractéristiques thermomécaniques similaires, cohérentes avec leurs caractéristiques physicochimiques proches (T_f , χ_c).

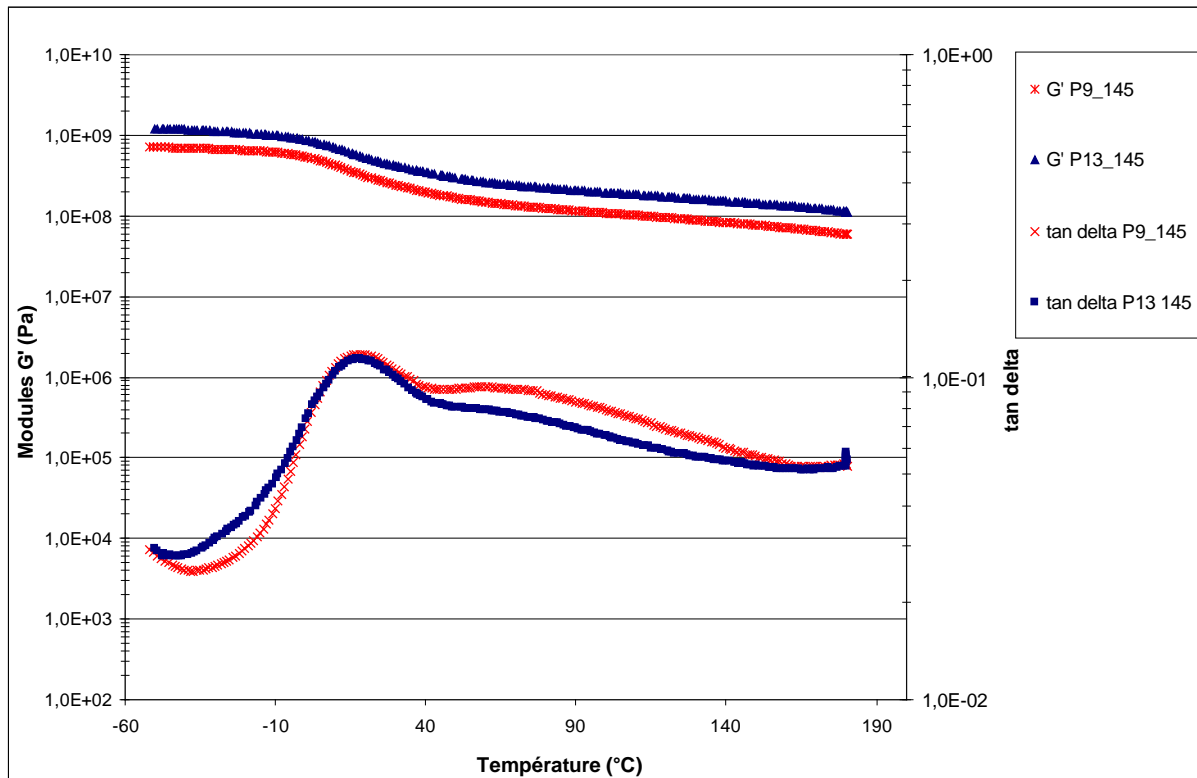


Figure 46 – Module de conservation (G') et $\tan \delta$ mesuré à 1 Hz à l'état solide en fonction de la température pour P9 et P13 synthétisés à 145°C.

De plus, on retrouve des valeurs et des courbes similaires dans les travaux de Ning et al. qui étudient la DMA d'un PA-6 obtenu par RIM à partir du système à base de caprolactamate de sodium qu'ils utilisent avec le composé bis-carbamoyl [102]. On observe une T_{α} large liée à une hétérogénéité de structure. La présence d'eau et de caprolactame résiduel plastifie le PA-6 ce qui pourrait expliquer une baisse de la T_{α} en comparaison avec celle d'un PA-6 commercial [32]. D'après ces travaux, la présence de 5% en masse d'eau suffit à faire chuter la T_g d'un PA-6 à des températures proches de 5°C.

Les courbes représentées dans la **Figure 47** montrent que les caractéristiques rhéologiques à l'état solide de P9 ne sont pas impactées par le choix des températures de synthèse. Ceci est cohérent avec des T_f , M_v et χ_c proches.

On observe sur les courbes représentées dans la **Figure 48**, présentant les caractéristiques rhéologiques à l'état solide de P13, des comportements similaires. La courbe représentant le P13 synthétisé à 155°C n'est pas reprise ici, car elle était totalement incohérente. Pour des raisons techniques (appareil hors service pendant un long laps de temps), il nous a été impossible de refaire cette manipulation.

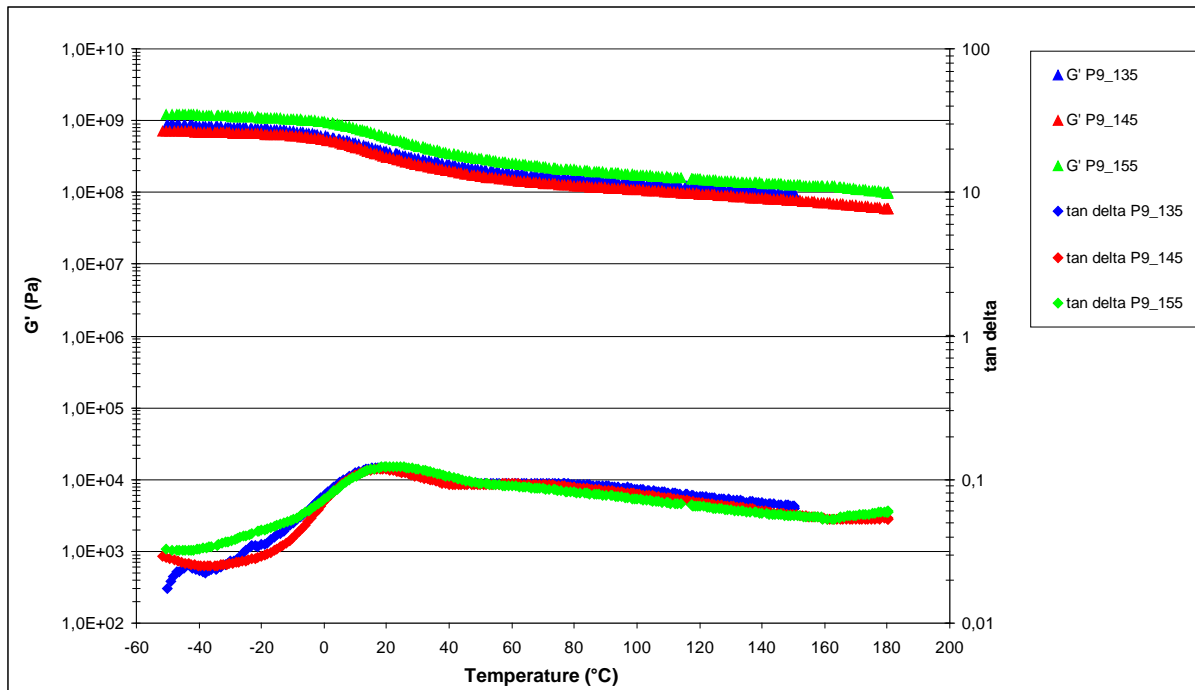


Figure 47 – Module de conservation (G') et tan delta à l'état solide à 1 Hz, en fonction de la température pour P9 synthétisés à différentes températures (135, 145 et 155°C).

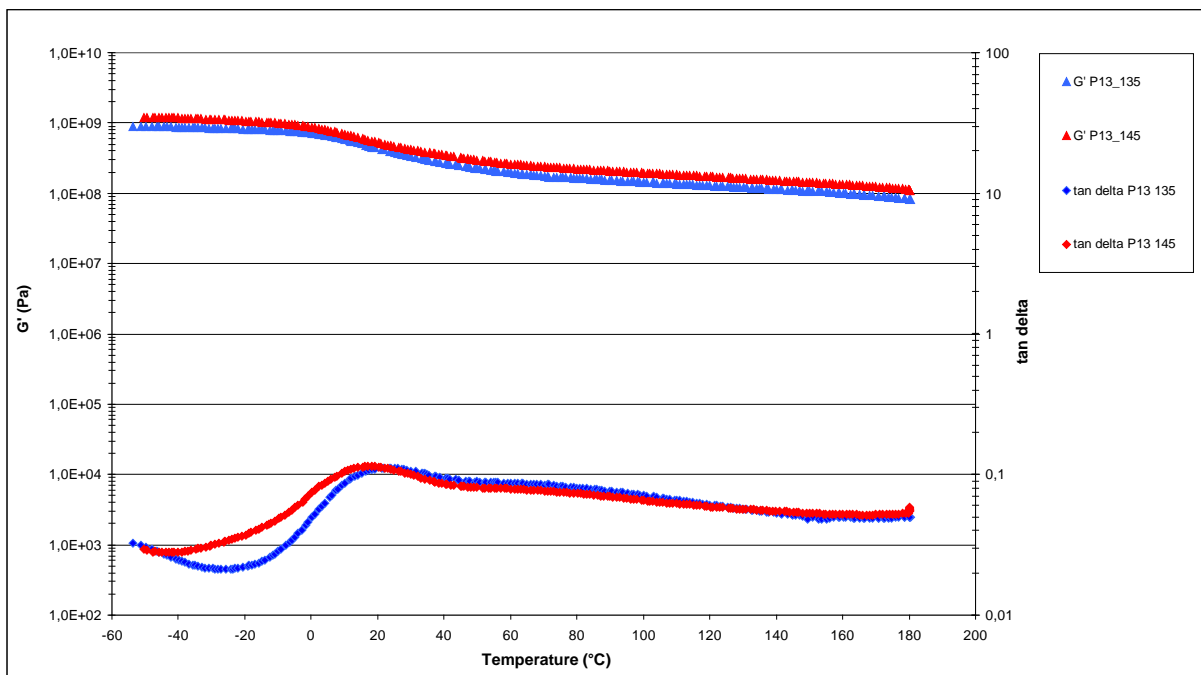


Figure 48 – Module de conservation (G') et tan delta à l'état solide à 1 Hz en fonction de la température pour P13 synthétisés à différentes températures (135 et 145°C).

III.3.2 Comportement en écoulement des PA-6 fondus :

La rhéologie à l'état fondu nous renseigne sur les propriétés d'écoulement et permet également de relier les propriétés viscoélastiques à l'état fondu à la structure du matériau. En

effet, la signature rhéologique d'un polymère fondu dépend en grande partie de sa structure, de sa masse molaire et des interactions entre chaînes (enchevêtrement, liaisons H,...). Pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, nous n'étudierons que les formulations P9 et P13. Avant de réaliser ces expériences, nous avons vérifié la stabilité thermique des produits au cours du temps à une pulsation de fréquence de l'ordre de 10 rad/s. La **Figure 49** présente les courbes ainsi obtenues, qui nous montrent une parfaite stabilité pendant au moins 1600s lors d'un essai à 240°C et sous courant d'azote.

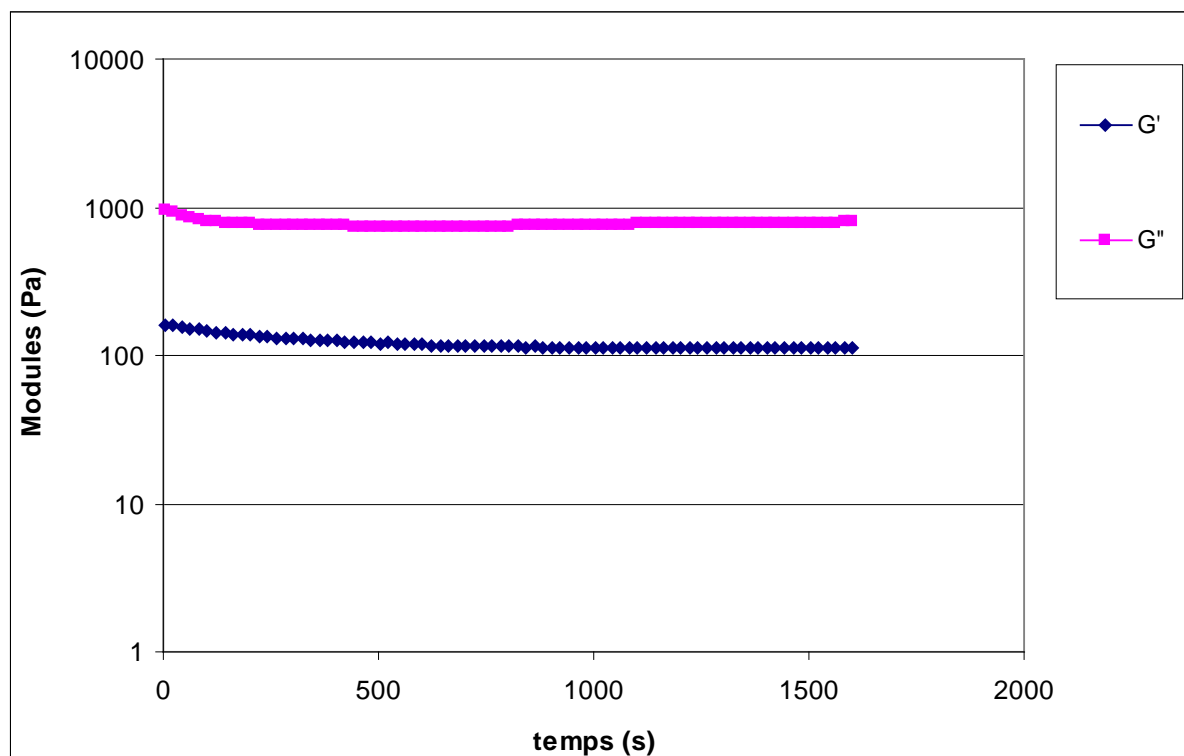


Figure 49 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') à l'état fondu (240°C) sous N_2 en fonction du temps pour P9 synthétisés à 145°C.

La **Figure 50** présente les évolutions des modules G' et G'' en fonction de la pulsation de la fréquence pour les PA-6 à 240°C sous N_2 issus des compositions P9 et P13 synthétisés à 145°C. Les modules G'' restent supérieurs aux modules G' , ce qui indique un comportement liquide sur cette gamme de pulsation et de température. En revanche, les pentes à basses fréquences diffèrent de celles d'un écoulement liquide de type Maxwellien (G' proportionnel à ω^2 et G'' proportionnel à ω^1). Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature sans toutefois être plus expliqué [103-104]. Cet aspect va être discuté dans la suite.

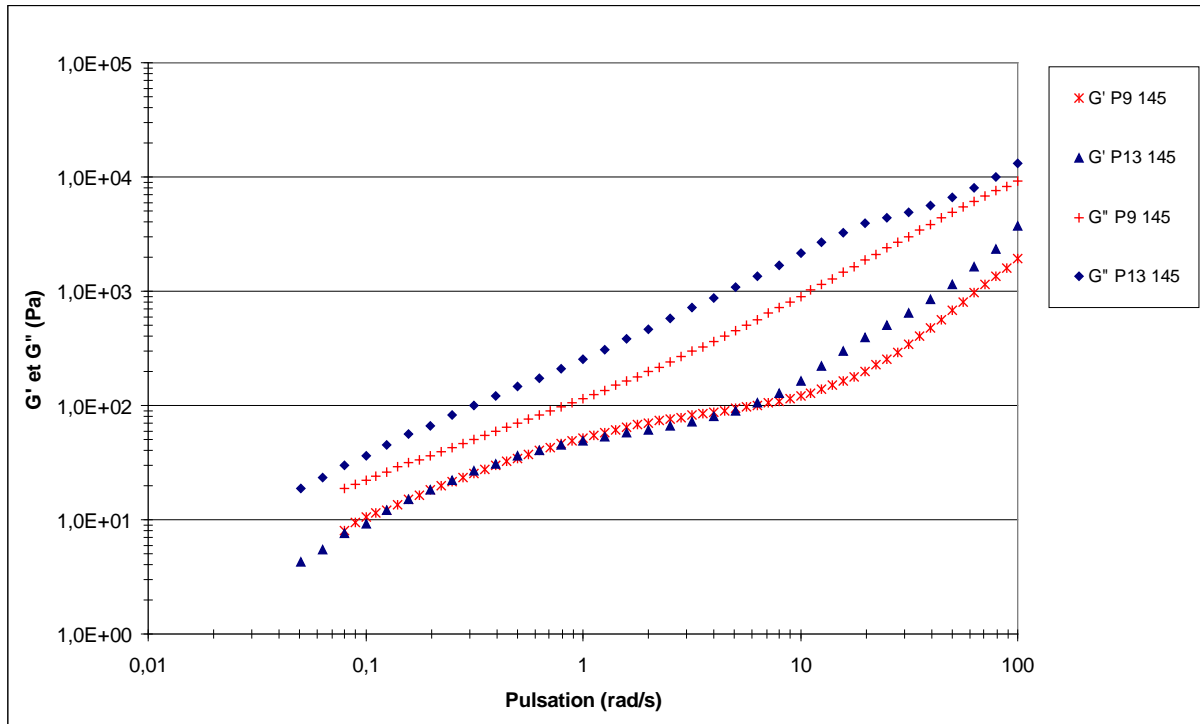


Figure 50 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') à l'état fondu (240°C) sous N_2 en fonction de la pulsation de la fréquence de P9 et P13 synthétisé à 145°C .

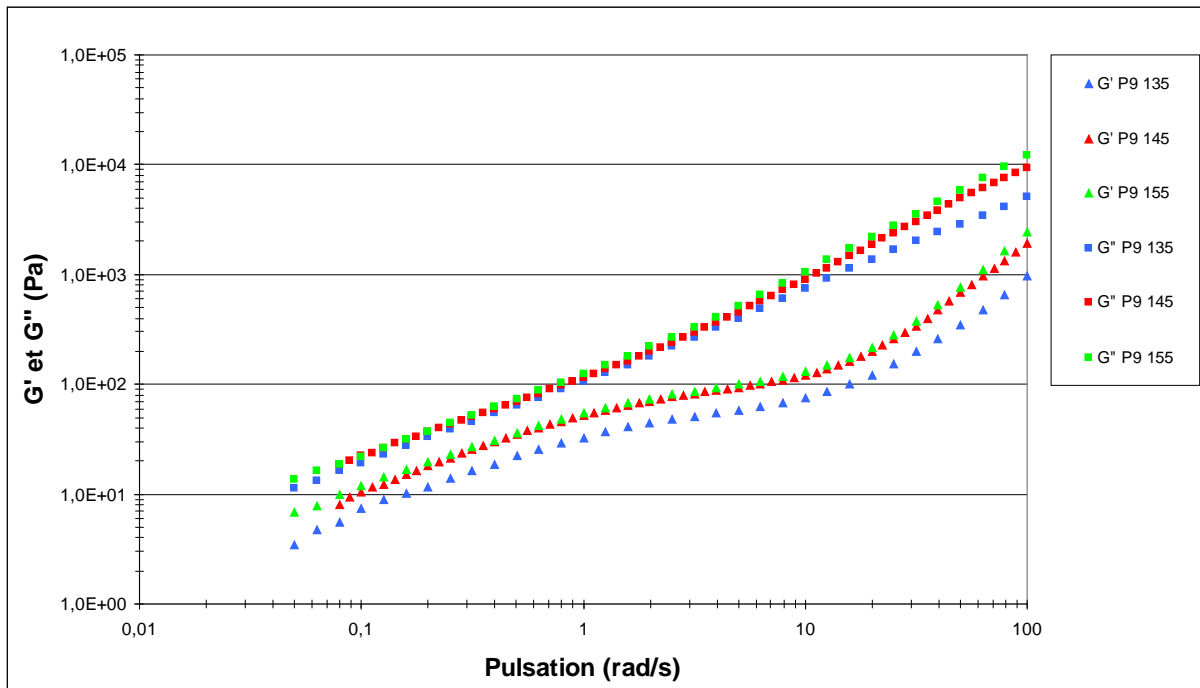


Figure 51 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') à l'état fondu (240°C) sous N_2 en fonction de la pulsation de la fréquence pour P9 synthétisé à différentes températures (135 , 145 et 155°C)

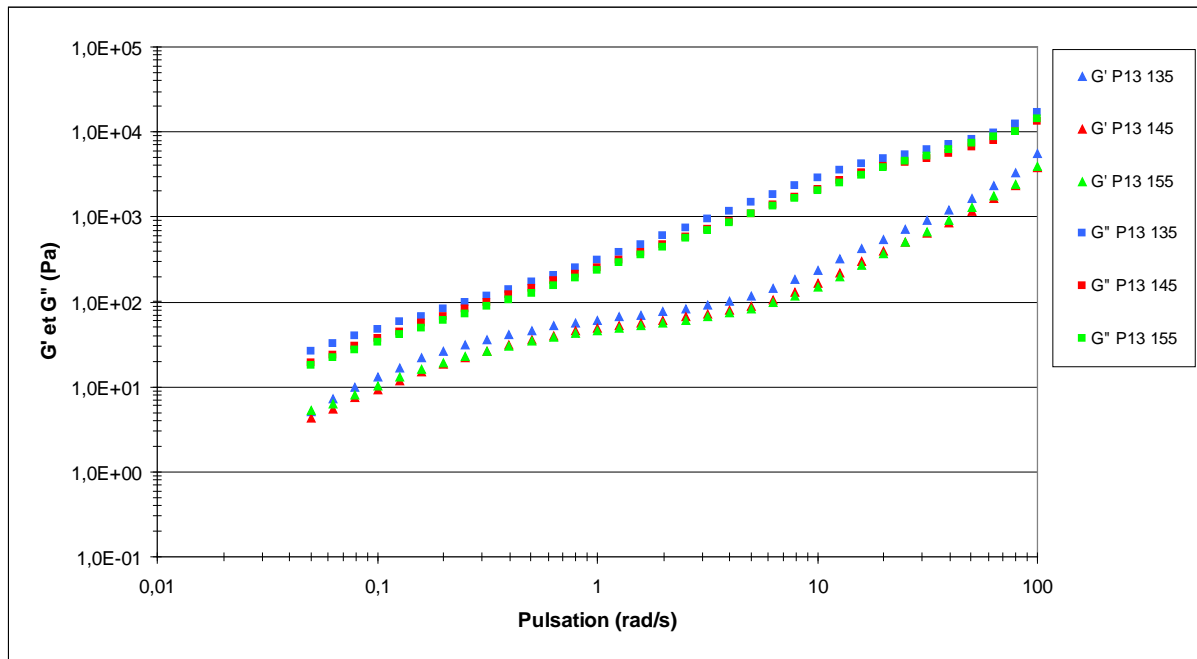


Figure 52 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') à l'état fondu (240°C) sous N_2 en fonction de la pulsation de la fréquence pour P13 synthétisé à différentes températures (135 , 145 et 155°C).

On observe que le comportement viscoélastique à l'état fondu est insensible à la température de synthèse des produits mais légèrement dépendant de la formulation. Le fait que les modules de P13 soient supérieurs à ceux de P9 (Figure 50) peut être expliqué par une différence de masses molaires. En effet, dans le Tableau 17, on observe des masses molaires globalement plus élevées dans le cas de la formulation P13.

III.3.3 Discussion sur l'origine de l'écart au modèle de Maxwell observé à basse fréquence à l'état fondu à 240°C :

Les observations du comportement viscoélastique à l'état fondu montrent la présence d'une « relaxation » inattendue entre 1 et 10 rad/s. Cet écart au modèle de Maxwell généralisé se retrouve quels que soient la température de synthèse et les rapports (ACL/CL/BMM). Afin de tenter d'élucider cet aspect, nous nous sommes concentré sur le produit P9 obtenu à 145°C .

III.3.3.1 Influence de l'eau absorbée

Le polyamide est très connu pour son hygroscopie. En effet, lorsqu'il est stocké sous atmosphère et non traité, il peut absorber jusqu'à 10% en masse d'eau [33, 58]. Nous avons donc voulu voir si en séchant l'échantillon avant de le soumettre à la mesure rhéologique, on observerait encore ce phénomène de « relaxation ». Par ailleurs, il est vrai que l'eau a peu de chance d'influencer le comportement viscoélastique à 240°C , mais dans un souci de rigueur nous avons tenu à le démontrer. Nous avons donc séché sous vide à 100°C pendant 5 jours

l'échantillon en le pesant avant et après ; puis nous avons lancé l'analyse rhéologique. Nous observons une faible perte de masse de 3% correspondant à l'eau absorbée. Les courbes rhéologiques obtenues (**Figure 53**) nous montrent que l'eau n'est pas la responsable de ce phénomène.

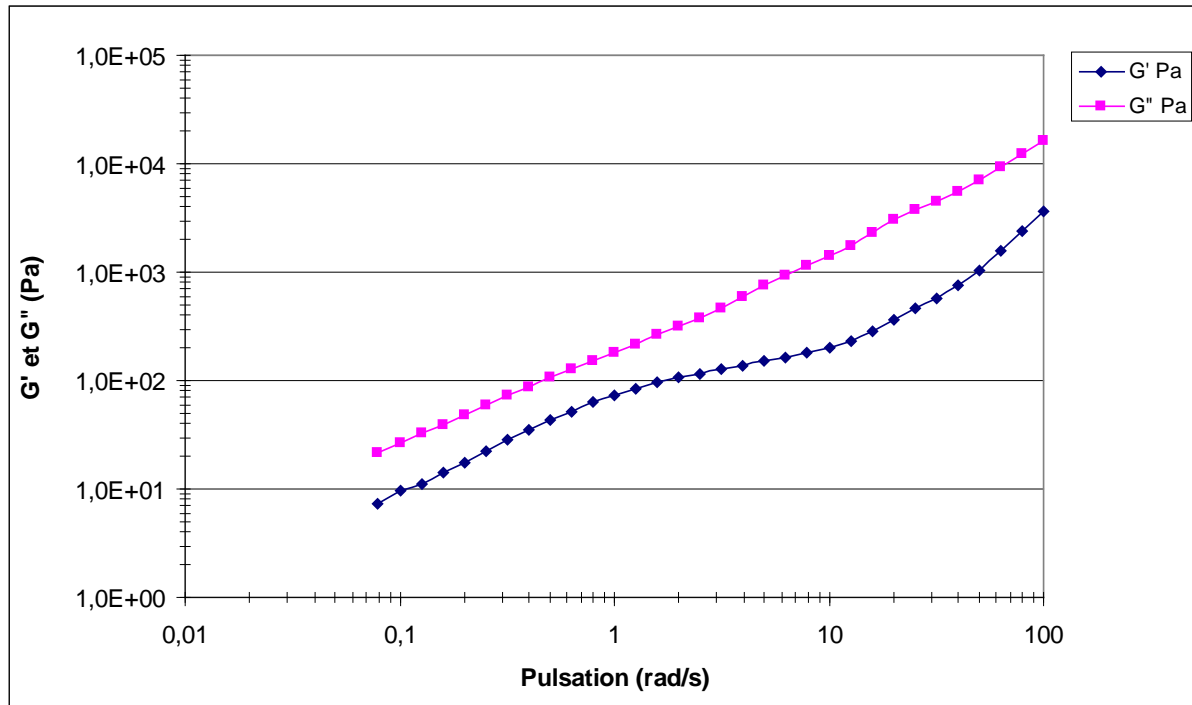


Figure 53 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') à l'état fondu (240°C) en fonction de la pulsation pour P9 synthétisé à 145°C et étuvé sous vide à 100°C pendant 5 jours.

III.3.3.2 Réversibilité du « phénomène »

La deuxième question qui s'est posée portait sur la réversibilité du phénomène. Nous avons effectué une « descente » de 100 à 1 rad/s puis une « remontée » successive de 1 à 100 rad/s suivie d'une autre « descente » de 100 à 0,5 rad/s terminée par une « remontée » de 0,5 à 100 rad/s. Nous avons vérifié que le temps total de ces mesures (~900s) ne dépassait pas celui de la stabilité thermique du PA-6 sous N_2 (**Figure 49**).

Les courbes (**Figure 54**) obtenues représentant les modules nous montrent que ce « pseudo plateau » est bien un phénomène réversible. Nous ne tiendrons pas compte des artefacts sur la courbe représentant G'' A1 lors de la première descente, car ils sont dus à une mauvaise stabilisation thermique du four de l'appareil.

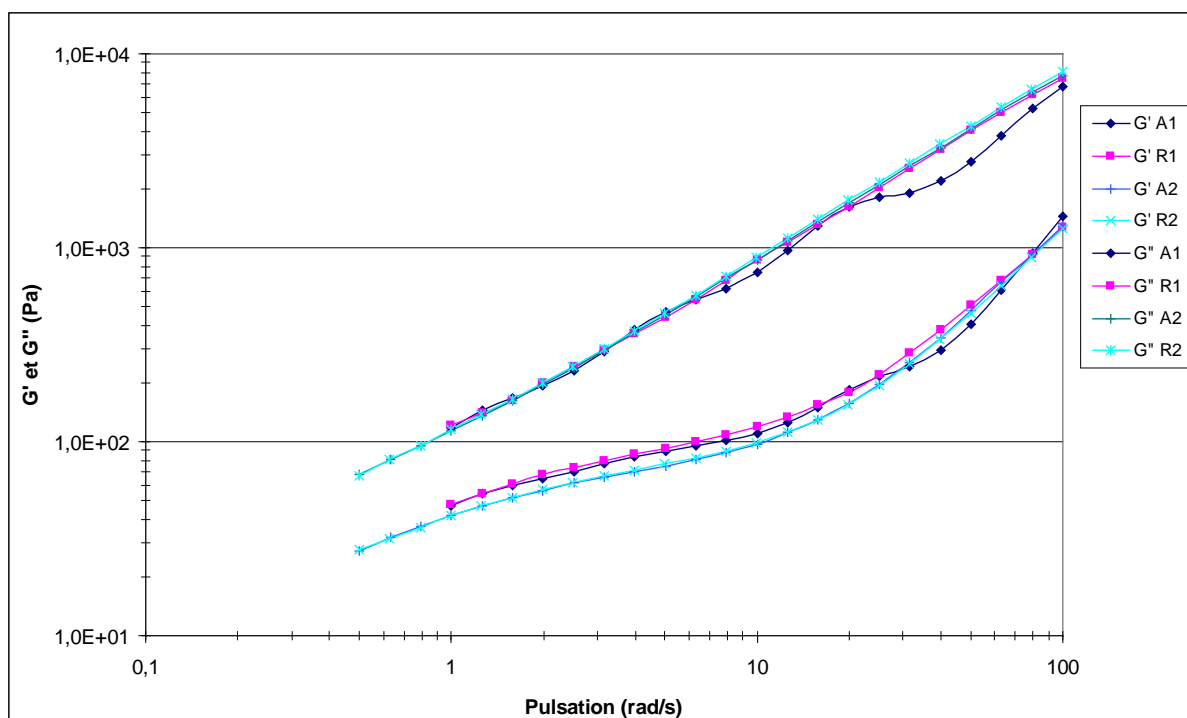


Figure 54 – Modules de conservation (G'), de perte (G'') pour plusieurs passages (de 100 à 1rad/s : A1, puis de 1 à 100rad/s : R1, puis de 100 à 0,5rad/s : A2 et de 0,5 à 100rad/s : R2).

III.3.3.3 Liaisons hydrogène ?

Le polyamide-6 possède un très grand nombre de sites potentiels de liaisons hydrogène (2 sites par motif) et est connu pour former des liaisons intermoléculaires [105-108] ; ces dernières sont généralement étudiées par spectroscopie infrarouge [105, 108]. Les travaux de Michael et al. décrivent un protocole pour éliminer les liaisons hydrogène en les écrantant avec un acide fort de Lewis. Ils utilisent le chlorure de Galium (III) (GaCl_3) dans un solvant anhydre. Les oxygènes des groupements carbonyle des motifs du polyamide se complexent préférentiellement avec le galium plutôt qu'avec les hydrogènes des amides.

Nous avons donc essayé de reproduire la procédure décrite dans ces travaux en utilisant un PA-6 obtenu expérimentalement. Au bout de quelques essais infructueux, nous avons finalement abandonné cette étude, car nous ne disposions pas du matériel adéquat et, de plus, le chlorure de galium (III) est assez cher (235€ les 25g). Nous observons un changement de couleur du Chlorure de Galium (III) assez rapide, passant du blanc au rouge très foncé. Nous attribuons ce changement de coloration à un changement d'état électronique ou une complexation. Nous n'avons pas réussi à reproduire les conditions strictement anhydres décrites dans les travaux de Michael et al., pour des raisons techniques [108]. Nous pensons que cette coloration est due à la présence d'eau qui forme un complexe avec le GaCl_3 . Il faudrait poursuivre cette étude, dans des travaux ultérieurs.

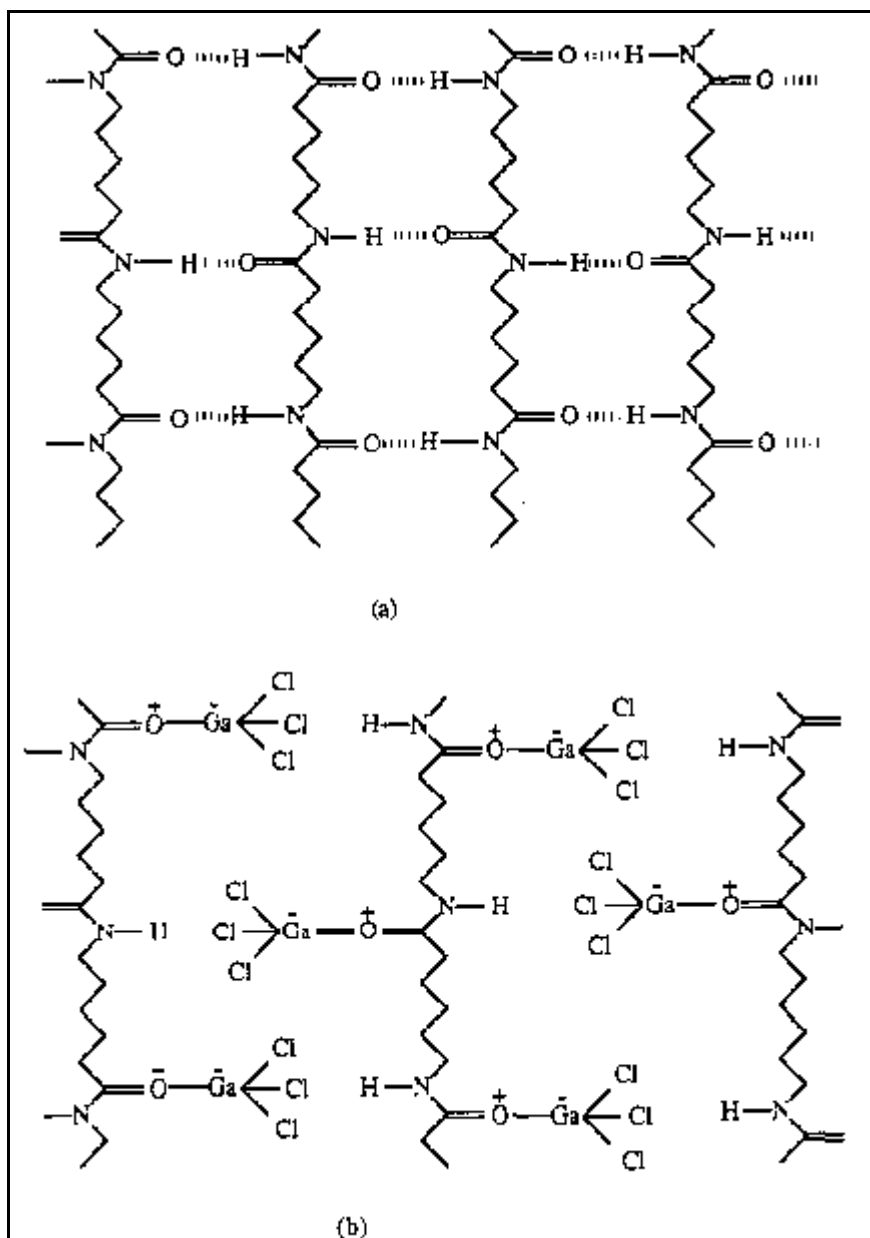


Figure 55 – (a) Liaisons hydrogène dans le polyamide-6. (b). Liaisons hydrogène écartées par le trichlorure de gallium [108].

Il est donc fort probable que l'écart au modèle Maxwellien soit lié à la présence de liaisons hydrogène : celles-ci pourraient perturber l'écoulement terminal.

De nombreux auteurs ont étudié les liaisons hydrogène dans les polyuréthanes, polyamides 6, 11 et 12 par proche et moyen infra rouge [105, 109-115]. Les travaux de Wu et al. se penchent sur l'étude en proche infra rouge à différentes températures de polyamides amorphes [115]. Ils y décrivent une bonne tenue en température et une augmentation de certains types de liaisons, notamment celles formées par les N-H. Ceci indique une bonne stabilité de ces liaisons à hautes température, malgré leur faible énergie ($20\text{-}50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

III.4 Conclusion :

En conclusion de cette partie, cette étude nous a permis d'analyser et de caractériser finement le système réactif ainsi que les matériaux obtenus. L'adaptation de la chimie en conditions procédé est possible. De plus, les matériaux obtenus présentent des comportements viscoélastiques équivalents à ceux obtenus par polycondensation, tels que décrits dans la littérature. Cette étude nous aura par ailleurs permis de caractériser l'influence des conditions de synthèse sur la rhéo-cinétique au cours de la réaction. En effet, grâce à ce travail, nous avons montré que l'évolution de la viscosité du mélange pouvait être ajustée avec la température et les formulations de réactifs, sans toutefois trop affecter les caractéristiques physico-chimiques et rhéologiques des produits obtenus. Le second aspect important présenté dans cette étude est que la viscosité initiale du mélange est compatible avec le procédé RTM. En effet, elle est très basse (30 à 50mPa.s), ce qui permettra l'utilisation de basses pressions lors de l'injection et offrira un facteur supplémentaire pour un mouillage optimal du renfort. Cette étude nous a surtout permis de définir une formulation optimale, que l'on pourra utiliser avec la machine ; il s'agit de la formulation P9, que l'on synthétisera à 145°C.

Chapitre IV : Elaboration de composites (APA-6/verre) avec ce procédé RTM :

Le but de cette thèse est d'adapter le procédé RTM à une nouvelle chimie et inversement. Il était donc primordial de concevoir un prototype de machine permettant de valider notre approche. Cette machine a été développée en partenariat avec l'entreprise : ISOJET EQUIPEMENTS. Cette entreprise nous a fourni le groupe d'injection ainsi que la maintenance. Nous disposons déjà d'un moule chauffant au laboratoire. Dans un premier temps, nous décrirons la machine et le cahier des charges qu'elle devait remplir ; dans cette partie, nous décrirons également le moule. Dans un second temps, nous détaillerons quelques essais et le mode opératoire utilisé pour faire ces essais. Enfin, nous discuterons des solutions mises en œuvre en cours d'étude pour améliorer le procédé et des modifications qu'il faudrait apporter à la machine pour rendre le procédé plus fiable et robuste dans l'optique d'une éventuelle industrialisation.

IV.1 Description du matériel utilisé :

Les machines RTM utilisées habituellement ne répondant pas aux exigences de la chimie choisie pour cette étude, nous avons dû concevoir une machine dédiée. Les exigences principales étaient de pouvoir chauffer au-dessus de la température de fusion du PA-6 et de résister aux environnements agressifs, car le système réactif utilisé pour la synthèse du polyamide-6 est hautement basique et corrosif. La machine peut chauffer jusqu'à 250°C occasionnellement mais la température d'usage est moindre (<180°C) pour ne pas la détériorer. Nous avons choisi la consigne maximum de 250°C pour pouvoir, d'une part, fondre le PA-6 en cas de réaction dans la machine et, d'autre part, adapter la machine à d'autres systèmes réactifs (lauro lactame, etc.) De plus, comme nous l'avons détaillé précédemment dans cette étude, le monomère fond à 80°C, et le catalyseur choisi (CH_3MgBr) est en solution dans un mélange de toluène (75% en masse) et de tétrahydrofurane (25% en masse). Nous détaillerons plus cette partie dans le mode opératoire. La machine (**Figure 56**) se compose de plusieurs éléments que nous listerons et nous détaillerons certains d'entre eux. Le descriptif technique complet se trouve en annexe.

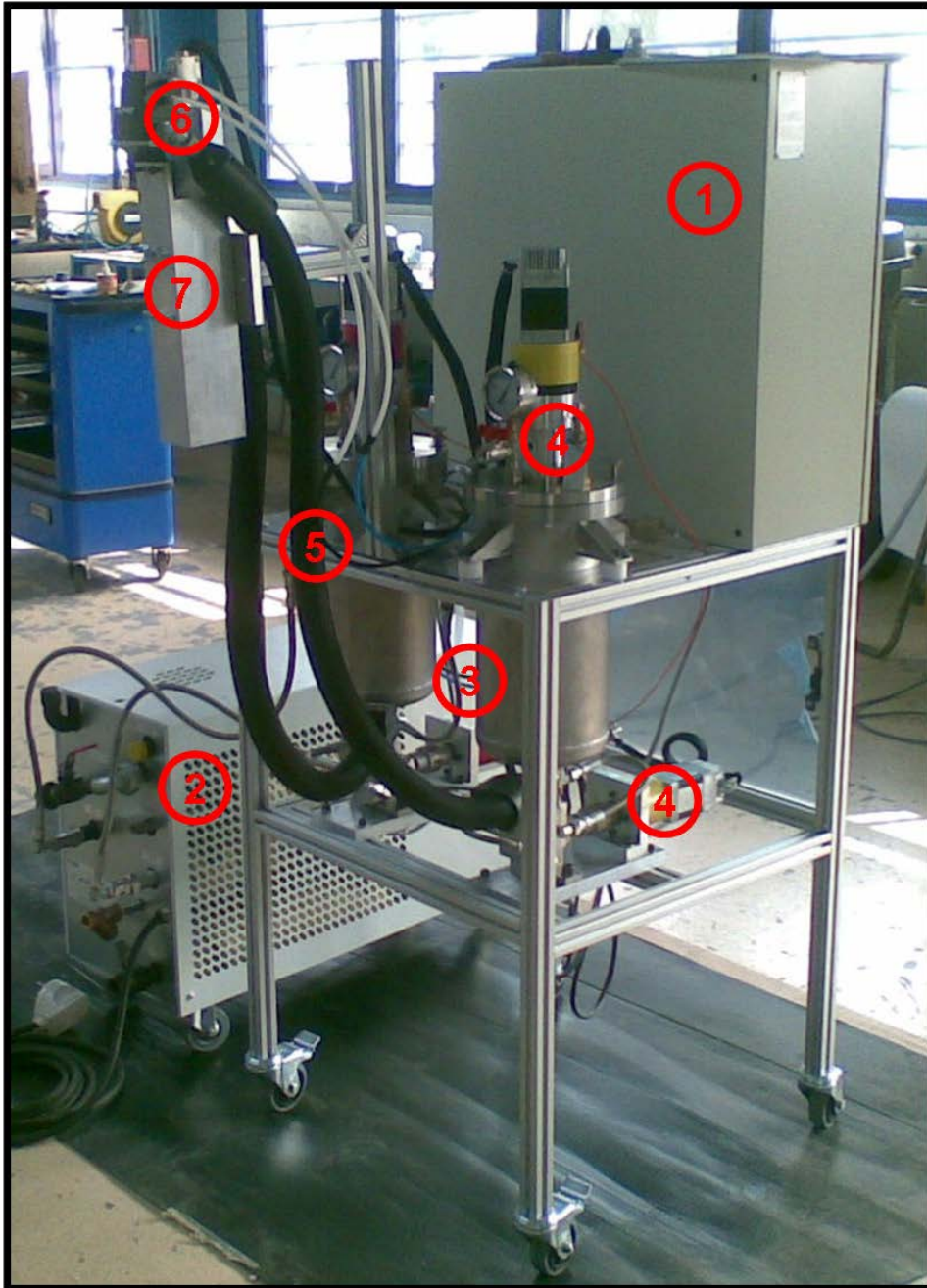


Figure 56 – Vue générale de la machine : 1- tableau électrique, 2- groupe de chauffe, 3- cuves, 4- pompes, 5- tuyaux, 6 et 7- tête d'injection.

❖ Le tableau électrique :

Figure 57 – Vue du tableau électrique (a) face extérieure, (b) intérieur (c) zoom sur les potentiomètres.

Le tableau électrique contient les disjoncteurs qui permettent de mettre hors tension la machine en cas de court circuit. Il contient aussi les potentiomètres qui permettent de régler le débit des pompes ainsi que ceux permettant de régler la vitesse d'agitation des cuves. En façade se trouvent toutes les commandes permettant la mise en marche de la machine, les chauffes des tuyaux et de la tête, les boutons marche/arrêt des agitations, la commande d'injection, les afficheurs digitaux de température des thermocouples des cuves, un bouton de marche forcée des pompes, ainsi que les voyants d'alarme de blocage des pompes.

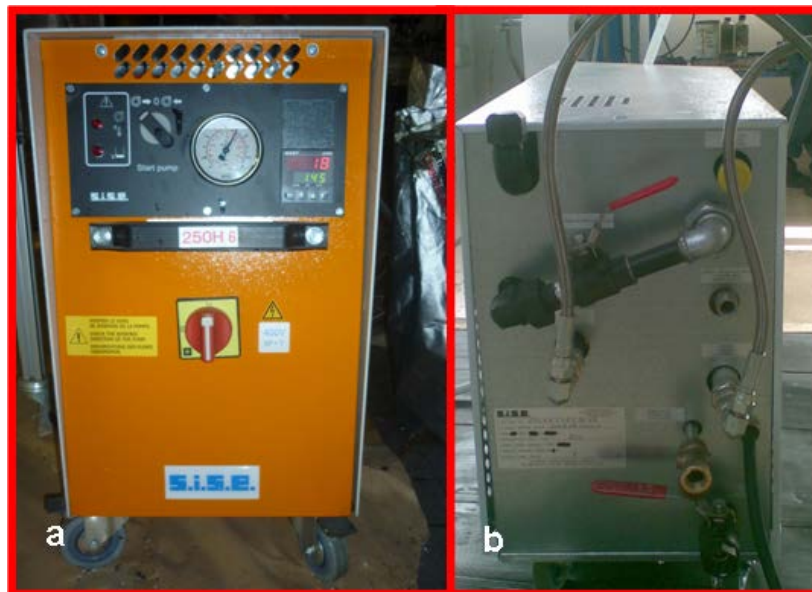
❖ Le groupe de chauffe :

Figure 58 – Vue du groupe chaud. (a) face avant, (b) face arrière.

Le groupe de chauffe, quant à lui, sert à thermoréguler et à faire circuler l'huile (Thermal T, résistante à la température de 200°C) qui chauffe et régule la température des cuves.

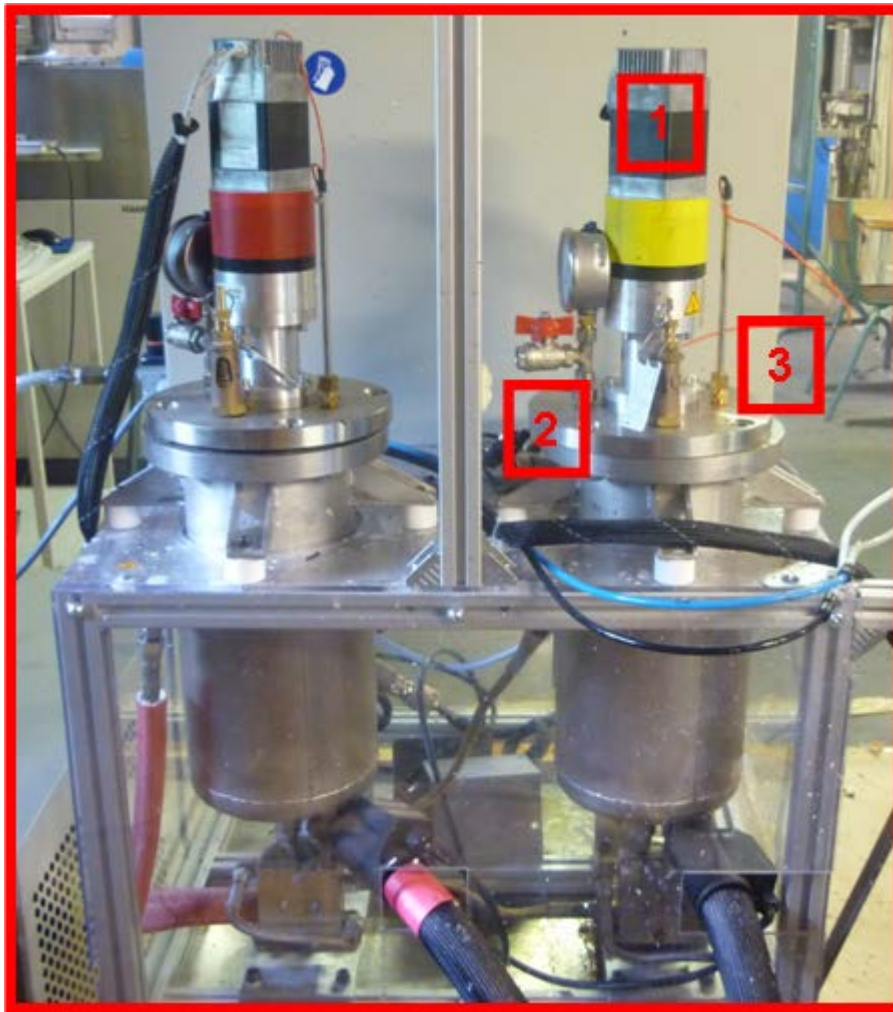
❖ Les cuves :

Figure 59 – Vue des cuves. (1) agitation, (2) sécurité anti surpression, (3) thermocouple

Les cuves doubles enveloppes sont en inox pour résister aux systèmes agressifs utilisés. Ces cuves sont munies d'un système d'agitation à pales de vitesse modulable (1). Elles sont également équipées d'un système de sécurité anti surpression qui se déclenche au dessus de 6 bars (2). Une sonde thermocouple plonge à l'intérieur de chaque cuve de façon à contrôler la température des réactifs (3). Ces cuves ne sont pas équipées d'une alarme de niveau bas qui permettrait d'éviter aux pompes de tourner à sec ; à sec, les engrenages frottent les uns contre les autres sans lubrifiant et s'usent prématurément. Elles sont directement reliées à des pompes à engrenages de précision également en inox. Elles peuvent également être mises sous vide et sous balayage de gaz inerte.

❖ Les pompes :

Figure 60 – Vue des pompes.

Les engrenages de ces pompes sont encadrés par deux blocs creux reliés aux cuves pour la circulation d'huile. Ces deux blocs permettent de thermoréguler les engrenages.

Les cuves et les pompes sont carénées avec des plaques de plexiglas accrochées à l'armature aluminium pour abaisser le risque de brûlures et d'accidents.

❖ Tuyaux chauffants :

Un tuyau chauffant électriquement (250°C max) et résistant aux produits agressifs est relié à la sortie de chaque pompe. Les tuyaux sont, quant à eux, équipés d'une gaine isolante et raccordés à la tête d'injection pneumatique.

❖ Tête d'injection :

Figure 61 – Vue de la tête d'injection.

Cette tête nécessite une arrivée d'air comprimé sec et filtré d'au moins 4bar : cette pression est une condition de mise en marche de la machine. La tête n'est pas chauffée directement, elle l'est par conduction avec le bloc en inox dans lequel se trouve un système de résistance électrique ; ce bloc peut chauffer jusqu'à 250°C. Un mélangeur statique en téflon également appelé canule est accroché à l'aide d'un fourreau en inox vissé à la tête d'injection. Ce fourreau contient le mélangeur et traverse le bloc chauffant pour être maintenu à la température désirée. La sortie du mélangeur dépasse d'environ 7cm du bloc, ce qui permet la jointure avec le moule et aussi une visualisation de l'écoulement du système, mais engendre une chute de la température du système avant son arrivée dans le moule. Les conséquences de cette baisse de température seront discutées ultérieurement.

❖ le moule :

Le moule est en acier et thermorégulé par huile. La gamme de température de chauffe dépend essentiellement de l'huile. L'huile choisie nous permet de chauffer le moule jusqu'à 200°C, mais nous l'utilisons à environ 155°C. Le moule est assez massif et présente une inertie élevée, il faut donc attendre une heure et demie pour atteindre une température homogène d'environ 150°C. Ce moule possède un évent au bout opposé à l'entrée, permettant l'évacuation de l'air lors de l'injection du système.

❖ Hygiène et sécurité :

Une hotte (**Figure 62 : 4**) a été installée pour aspirer les différentes effluves (monomère vaporisé, solvants) et ainsi nous permet de travailler dans des meilleures conditions d'hygiène et sécurité. Par ailleurs, nous avons utilisé des équipements de protection individuel pour pouvoir manipuler en diminuant les risques (blouse, lunettes, chaussures de sécurité, tablier de sapeur en cuir, masque à gaz, gants isolants,...). L'usage d'un masque à gaz fut requis lors de l'introduction du mélange CH_3MgBr dans la solution de toluène/THF ainsi que pour le démoulage.

La vue générale (**Figure 62**) sur le moule, son groupe chaud et sur le lieu de travail, nous permet d'avoir une idée de la taille de l'installation. Le sol en carrelage est recouvert de papier, car les projections de monomères et les petites fuites d'huile rendent ce sol extrêmement glissant, et le papier absorbe ces différents éléments.



Figure 62 – Vue générale du moule et de son groupe chaud.

IV.2 Mode opératoire et optimisation :

Un mode opératoire a été mis en place et optimisé pour le moule, et pour un type et une certaine quantité de renfort. Il pourra par la suite être modifié pour convenir à d'autres moules. Ce mode opératoire est adapté pour des composites avec cinq plis de tissus unidirectionnels ensimé pour polyesters insaturés (Unsaturated Polyester) (UP) et pour polyamide (PA), et diffère légèrement pour les autres tissus. Les fractions volumiques correspondantes sont présentées dans le **Tableau 18** du chapitre suivant. Certains renforts (tissu ou mat de verre) ont nécessité un séchage à l'étuve à 150°C pendant quelques heures afin d'éliminer toute trace de l'humidité qu'ils contenaient.

La machine est chauffée à 145°C (cuves, tuyaux et tête). Cette température permet d'éliminer l'eau présente dans le caprolactame et les solvants de l'amorceur. La température de consigne du moule doit être fixée à 160°C. Il faut attendre 1h30 pour que la machine et le moule soient à bonne température. Ce temps est utilisé pour la préparation des réactifs (monomère, activateur et amorceur). On allume ensuite l'aspiration dont la vitesse peut être modulée. Une fois la machine et le moule à bonne température, on introduit dans les cuves les quantités pesées de monomère. On laisse les cuves ouvertes pour permettre à l'eau et aux solvants de

s'évaporer. Le temps que le monomère soit fondu, on place les plis de renfort dans le moule. On le ferme ensuite en prenant garde à ne pas déplacer le renfort, puis on serre les vis de serrage à l'aide d'une pince multiprise.

On introduit l'activateur (l'acétylacrolactame) dans l'une des cuves, à l'aide d'une seringue équipée de grandes aiguilles inox. Lors de l'introduction, on vérifie qu'on plonge l'aiguille dans le monomère fondu. On ferme ensuite cette cuve et on branche la sonde thermocouple ainsi que l'agitation. On injecte ensuite précautionneusement le catalyseur dans l'autre cuve. Un fort dégagement gazeux est observé, dû à l'évaporation du mélange toluène/THF (utilisation d'un masque à gaz obligatoire). On attend environ 1 minute que tous les solvants se soient évaporés. On ferme ensuite la cuve et on branche la sonde ainsi que l'agitation. On met les 2 agitations en route à vitesse modérée.

On lance ensuite l'injection. On vidange les tuyaux et la tête en faisant couler pendant 30 à 40 secondes le mélange réactif dans une cuve de récupération. Cette étape nous permet également de contrôler visuellement le débit ainsi que le bon fonctionnement des pompes. On coupe ensuite l'injection. On approche la machine du moule et on insère la canule dans l'orifice d'entrée du moule. On injecte ensuite jusqu'à ce que le mélange coule par l'évent. Durant cette injection, une pression doit être exercée manuellement sur la tête d'injection afin de garantir et de maintenir l'étanchéité. On laisse pendant 10 à 25 secondes le mélange s'écouler par l'évent puis on arrête l'injection et on vide les cuves dans le seau poubelle prévu à cet effet. Pendant cette coulée, on ouvre les cuves pour vérifier leurs niveaux. Après l'arrêt de l'écoulement du système et vérification du fait que les cuves sont vides, on coupe l'injection. On arrête ensuite la machine. Puis on retire le mélangeur statique. Une fois le temps nécessaire à la polymérisation atteint, on éteint le chauffage du moule, que l'on laisse refroidir fermé pendant 1 à 2 heures. La pièce est ensuite démoulée.

IV.3 Modifications et solutions techniques mises en place :

En utilisant la machine et le moule, nous avons été confrontés à de nombreux problèmes techniques. Nous avons dû mettre en place des solutions et des astuces pratiques pour résoudre totalement ou partiellement ces problèmes. Nous envisagerons également des modifications à apporter dans le cas d'une industrialisation du procédé, afin de le rendre encore plus robuste et convivial.

❖ Adhésion du PA-6 au moule :

Lors de l'étude rhéocinétique, nous avons remarqué une bonne adhésion entre le PA-6 et le métal. Le moule utilisé est en acier. Afin de limiter l'adhérence et la corrosion de celui-ci, nous avons, dans un premier temps, recouvert les parties en contact avec le produit de papier téflon autocollant (**Figure 63 - a**). Nous le remplaçons tous les deux essais. Cependant ce papier téflon confère un mauvais aspect de surface aux plaques. La solution retenue fut de

n'utiliser ce téflon que dans certain cas et sur la face du dessus du moule, car la face du dessous du moule dispose d'éjecteurs.

Lors du nettoyage du moule, nous utilisons une brosse métallique (en laiton), nous avons observé qu'un fin dépôt de particules métalliques se formait alors sur le moule. Ce dépôt a servi d'anti-adhérent et donc nous a dispensé de l'utilisation de téflon autocollant. Grâce à cela, les plaques réalisées présentaient un très bel aspect de surface. Le seul désagrément est que les particules métalliques apportaient une coloration noirâtre à la plaque.

❖ Température au sein du moule :

Afin de connaître précisément la température à l'intérieur du moule, nous avons placé un thermocouple entre le papier téflon autocollant et la partie supérieure du moule. Nous avons mesuré une différence de 12°C par rapport à la consigne imposée sur le groupe de chauffe et une différence de 7°C par rapport à la température mesurée et affichée par ce même groupe. En raison de l'usure de la sonde liée au frottement et à l'écrasement des deux parties du moule, nous l'avons utilisée pour les 20 premiers essais et l'avons contrôlée à chaque changement de température de consigne.

❖ Étanchéité du moule :

Le joint présent sur le moule, malgré son fréquent remplacement, ne permettait pas d'assurer une bonne étanchéité. En effet lors des premiers essais, le produit, très liquide (quelques dizaine de mPa.s), fuyait sur les côtés du moule et par la buse d'injection dans laquelle vient se positionner la canule lors de l'injection. Nous avons utilisé du silicone résistant à haute température pour former un joint tout autour du moule (**Figure 63 - d**) et dans la buse d'injection (**Figure 63 - g**). Nous remplaçons ce joint tous les deux essais.

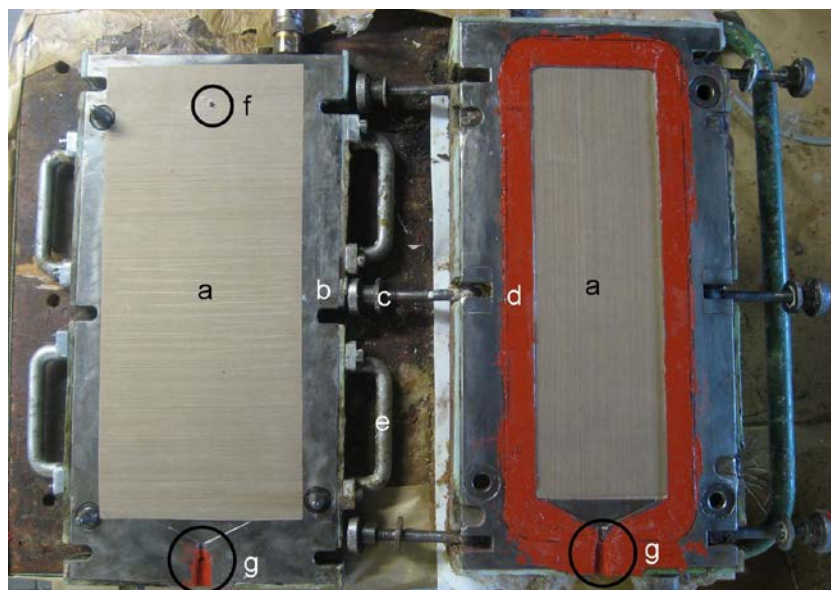


Figure 63 – Vue des deux parties du moule, face intérieure.

❖ Inclinaison du moule :

Nous avons testé plusieurs inclinaisons du moule pour permettre un remplissage optimal et une bonne évacuation de l'air emprisonné dans le renfort et le moule. Les premiers essais furent réalisés avec le moule horizontal dans le sens de la longueur. Nous avons ensuite procédé à des essais avec une légère inclinaison dans le sens de la gravité. C'est-à-dire que le niveau d'entrée se trouvait au dessus du niveau de l'évent. La meilleure inclinaison trouvée fut celle dans le sens contraire de la gravité, c'est-à-dire avec le niveau de l'entrée en dessous du niveau de l'évent. Cette dernière nécessitait une parfaite étanchéité du moule, le maintien d'une pression sur la canule lors de l'injection et le recours à une cale en bois que l'on glissait sous le moule. On enlevait cette cale après que le système se fut écoulé par l'évent, tout en maintenant l'injection et la pression sur la canule ; cette intervention réclamait l'aide d'un autre manipulateur. Une fois le moule horizontal, on continuait pendant quelques dizaines de secondes l'injection. Cette inclinaison permet d'améliorer l'imprégnation du tissu en ralentissant le front d'injection. De plus, cela évite au système de passer préférentiellement sur les côtés du moule et de laisser des zones sèches au centre et d'emprisonner des bulles d'air. Cette observation sera confirmée ultérieurement, lors du suivi vidéo de l'injection (partie IV.5.).

❖ Vibrations et mise sous légère pression au sein du moule durant l'injection :

Afin de favoriser le déplacement des bulles d'air et par conséquent leur évacuation par l'évent, nous donnions des coups de maillet sur le moule pour lui transmettre des vibrations. Lors d'un ré-usinage du moule, nous avons refait l'évent en y intégrant un pas de vis neuf. Ce pas de vis nous a permis de faire le montage suivant : un tube en acier a été usiné, de telle façon qu'on puisse y visser une vanne, sur laquelle nous avons fixé un tuyau d'évacuation. (Figure 64). Grâce à ce montage, nous pouvions au choix laisser le système réactif s'écouler et l'air s'échapper, ou, en fermant la vanne, mettre une légère pression dans le moule afin d'améliorer l'imprégnation du renfort et le remplissage du moule. Cette mise en pression nécessite une parfaite étanchéité du moule.



Figure 64 – Vue de la face extérieure de la partie supérieure du moule.

❖ Comblement des chemins vides pour éviter les chemins préférentiels pour les taux de renfort élevés :

Nous avons voulu augmenter le taux de fibres de verre dans les pièces afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Or la largeur des plis de tissu est inférieure à celle de l'empreinte du moule (respectivement 10cm contre 12,5cm). Lors d'un essai avec dix plis (comparer aux cinq habituels) nous avons constaté que le système s'écoulait préférentiellement par les côtés entre les plis de tissu et les bords du moule et donc ne pénétrait pas dans le tissu. Pour palier à ce problème, nous avons eu l'idée de combler ces vides par un joint. Nous avons découpé les bords d'une plaque précédemment réalisée avec 5 plis, nous les avons ajustés de manière à combler parfaitement ces vides tout en laissant l'espace pour les plis de tissu. Nous avons collé ces joints avec du silicone afin que le système liquide ne pénètre pas dans les interstices. (Figure 65). Ce système fut remplacé par la suite par un joint en Viton®, car le PA-6 après quelques essais jaunissait et perdait sa forme initiale.



Figure 65 – Vue de la face intérieure de la partie inférieure du moule avec joints en PA-6.

IV.4 Suivi du procédé par diélectrométrie :

Afin de visualiser certains phénomènes dans le moule, nous l'avons équipé de capteurs diélectriques. Cet outillage est très répandu dans la mise en œuvre de matériaux à matrice thermodurcissable [66-72, 116-122] et commence à être utilisé dans les procédés réactifs de mise en œuvre de matériaux à matrice thermoplastique [123-125]. Cette technologie nous permet de suivre l'évolution de la conductivité ionique. Cette conductivité ionique est fonction notamment de la mobilité ionique au sein du système, qui dépend en grande partie de la viscosité locale que l'on peut relier à la viscosité macroscopique. Une relation simple relie la conductivité ionique (σ) à la viscosité (η) (Équation 9).

Équation 9
$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

Cette relation peut être complétée en tenant compte du volume libre et de la friction entre les porteurs de charge. On a alors la relation suivante, avec m compris entre 0,8 et 1 :

Équation 10
$$\sigma = \eta^{-m}$$

Ces porteurs sont considérés comme constants pendant la réaction.

IV.4.1 Description de la méthode :

Nous avons réalisé ces mesures sur une pièce possédant 5 plis de tissu UP. Nous avons utilisé des capteurs flexibles jetables. Ces capteurs sont situés entre le pli 3 et 4, afin d'être au cœur de la pièce à des distances stratégiques dans la plaque (début : 5cm du bord du début du moule, milieu : 21 cm de ce même bord, et fin : 34,5cm) (Figure 66). Ils se retrouvent emprisonnés dans la pièce une fois la réaction finie. Ces capteurs sont relativement chers, c'est pourquoi nous n'avons pas effectué beaucoup d'expériences. Pour des raisons techniques, nous avons découpé la mesure totale en segments. Le premier segment correspond à la période avant l'injection, le capteur mesure la conductivité du tissu seul, qui nous servira de référence. Cette mesure s'effectue à 1000Hz et est arrêtée après quelques minutes. Le second segment dure 1800 secondes et est également mesuré à 1000Hz. Il débute juste avant la phase d'injection. A la suite de ce segment, un autre est réalisé dans les mêmes conditions pour suivre l'évolution dans le temps. Un autre segment identique mais plus court est effectué et enfin le dernier est réalisé en deux parties : l'une où la fréquence sera à 1000Hz pendant 1800 secondes, et l'autre, à la fréquence de 100Hz afin de diminuer le nombre de points d'acquisition et ainsi la taille du fichier. Un suivi de la température a également été effectué lors de cette expérience avec un thermocouple placé au niveau du dernier capteur.

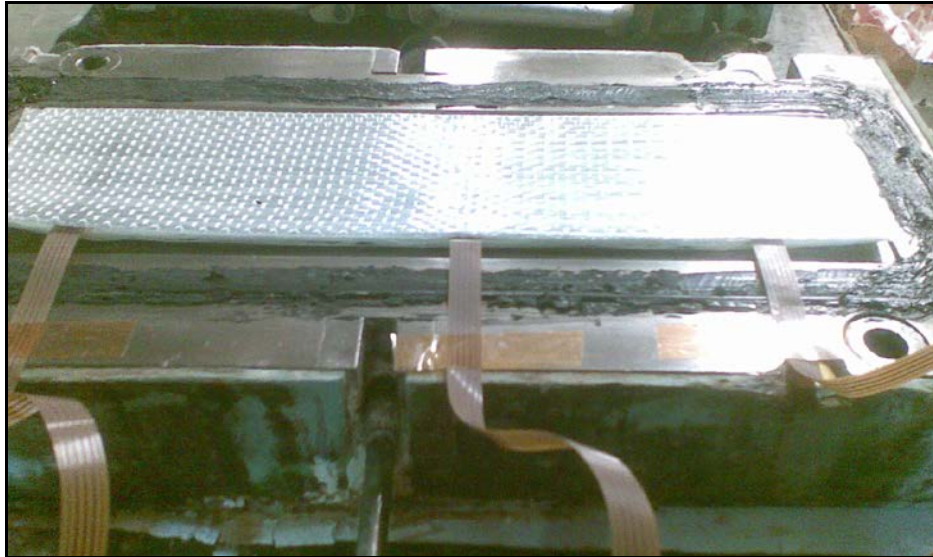


Figure 66 – Montage des capteurs diélectriques incorporés entre les plis de tissu.

IV.4.2 Discussion des résultats :

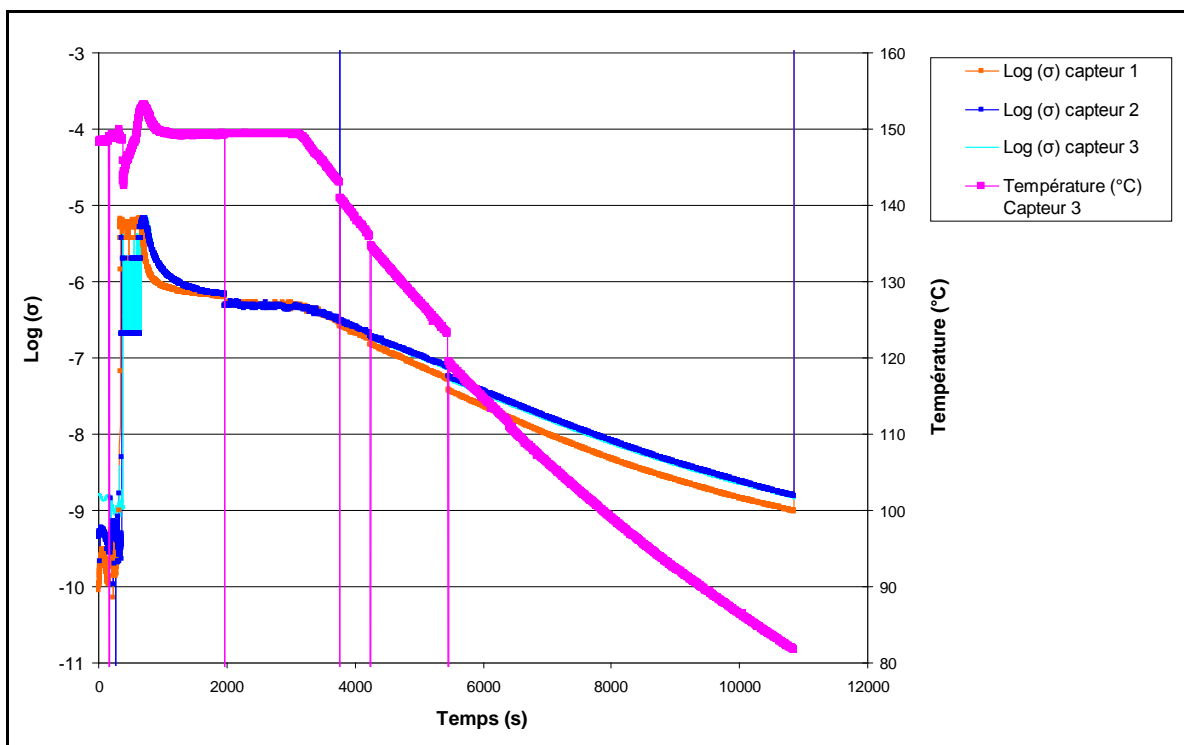
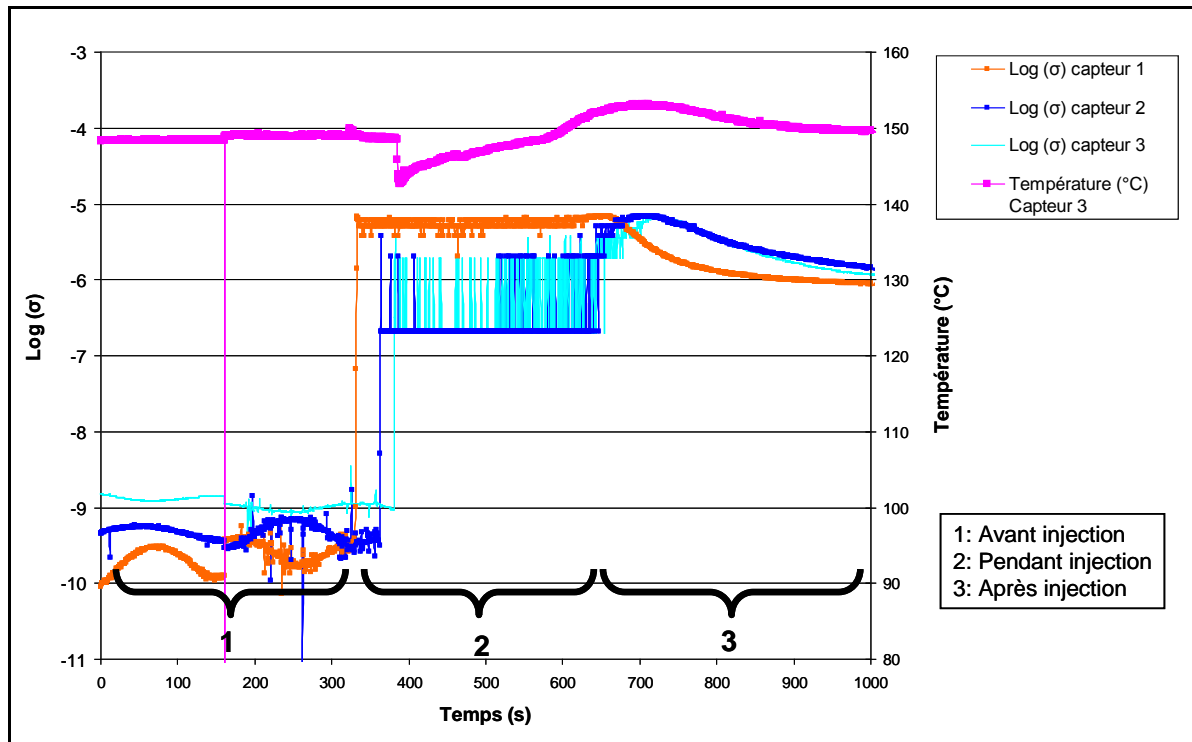


Figure 67 – Suivi de la conductivité ionique et de la température au cours d'un cycle complet : avant injection, lors de l'injection et après injection du système P9.

La Figure 67 représente l'ensemble des segments mis bout à bout du suivi de la conductivité lors d'un essai de production d'une pièce composite.



La Figure 68 est un agrandissement de la partie intéressante de la Figure 67. En effet, elle se focalise sur le début du suivi. Trois zones peuvent être identifiées. La première sert de référence et nous renseigne sur la conductivité ionique du renfort seul. On observe ensuite une augmentation franche et rapide de la conductivité de chaque capteur. Cela nous permet d'avoir une idée du temps que met le système réactif pour parcourir la distance entre les capteurs ; ce temps est d'environ 50 secondes. On peut donc estimer à une minute le temps nécessaire au remplissage complet du moule. L'augmentation de conductivité se stabilise en plateau, ce qui correspond à la phase d'écoulement et d'amorçage. En effet, on injecte le système et on le laisse s'écouler par l'évent pendant quelques secondes (~40) afin d'homogénéiser et d'enlever les bulles (décrit dans la partie IV.2.). Il s'ensuit un temps de latence (~220sec), qui peut être attribué au temps d'amorçage de la réaction. La légère augmentation suivie d'une diminution de conductivité nous révèle un maximum de charges, signe du début de réaction. Cette conductivité diminue ensuite assez rapidement (environ 100sec), ce qui reflète une augmentation de viscosité liée essentiellement à la cristallisation et/ou diminution de la mobilité des charges présentes dans le milieu. La conductivité se stabilise ensuite jusqu'à l'arrêt du chauffage du moule, indiquant que la réaction est terminée. Le moule se refroidit ensuite lentement et la conductivité diminue avec la baisse de la température du moule.

On observe sur la courbe de température une brusque chute qui correspond à l'arrivée du système plus froid. Effectivement, malgré le chauffage de la machine à 145°C, le système rencontre un point froid juste avant son entrée dans le moule. La température se stabilise et ensuite augmente légèrement. Cette augmentation intervient au même moment que

l'augmentation de la conductivité. Elle serait due à l'exothermie de la réaction. En effet, la réaction de polymérisation anionique par ouverture de cycle est décrite comme légèrement exothermique (58J/g de PA-6) [126]. La température se stabilise en même temps que la conductivité ionique. Ces deux phénomènes sont liés et nous permettent donc d'avoir des renseignements sur le temps de remplissage ainsi que sur le temps de la réaction. Ce dernier est estimé à environ 300 secondes : on retrouve le même ordre de grandeur de temps que ceux observés lors des suivis de rhéocinétiques (**partie III.2.4., Figure 42**). C'est le temps que met la formulation P9 qui est utilisée pour les essais en condition procédé, pour atteindre la limite d'injectabilité définie à 1 Pa.s.

Tout ceci confirme que la polymérisation en situation de « procédé » se déroule de la même manière qu'en conditions « laboratoire ».

De plus, des comportements similaires ont été observés dans la littérature et notamment dans les travaux de Hakmé et al. [125]. Ils suivent *in situ* la polymérisation du butylène téréphtalate cyclique (CBT) par diélectrométrie. La **Figure 69** extraite de ces travaux relève des allures similaires pour les courbes $\log(\sigma)$ en fonction du temps, réalisées à différentes températures. En effet, ils observent dans un premier temps une forte et rapide augmentation de la conductivité ionique due à l'arrivée du système réactif au niveau des capteurs, puis une légère chute rapide (selon les températures de synthèse) et enfin une chute plus lente et régulière suivie d'une stabilisation. Les chutes de conductivité ionique sont attribuées à la cristallisation du PBT et à la polymérisation du CBT. Ils mettent en relief une compétition entre ces deux phénomènes dans la gamme de température qu'ils étudient. Ils peuvent distinguer et attribuer chacun de ces phénomènes à une température. En effet, ils montrent qu'à 220°C seule la polymérisation est responsable de la chute de conductivité ionique alors qu'à 210°C la polymérisation et la cristallisation sont responsables de cette baisse qui est de ce fait plus marquée.

On retrouve par ailleurs le même ordre de grandeur des valeurs de conductivité ionique, qui vont de -10 à -3,5 dans notre cas et de -11 à -8 dans les travaux de Hakmé et al.

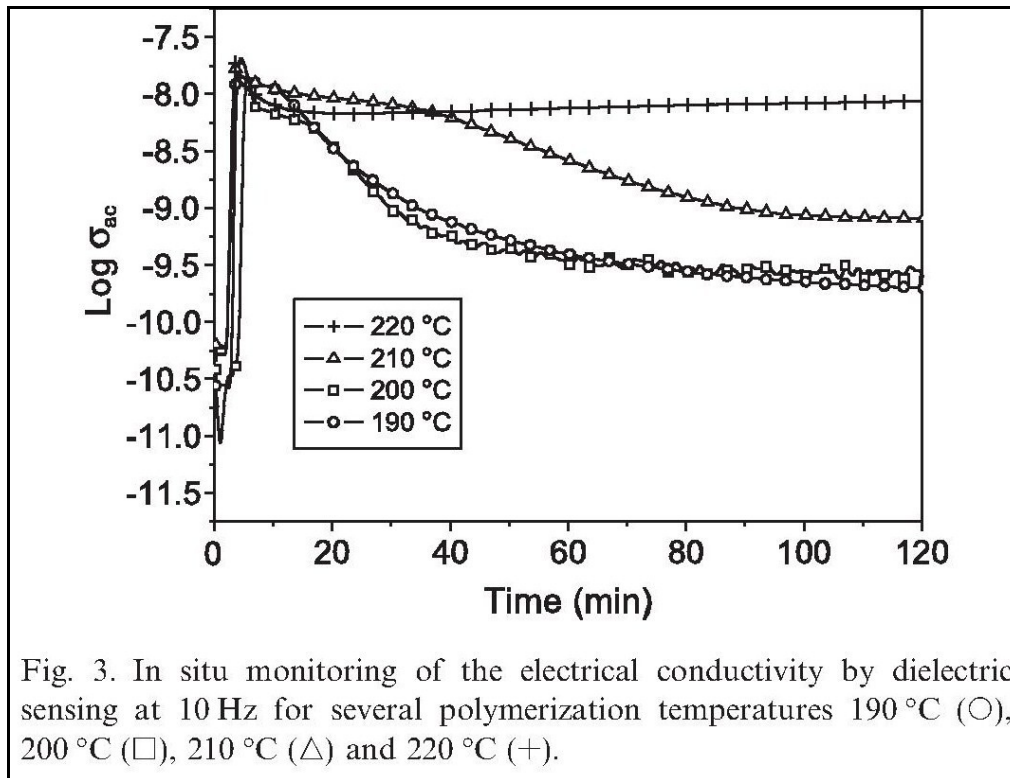


Figure 69 – Courbes $\log \sigma$ en fonction du temps. Extraites des travaux de Hakmé et al. [125].

IV.5 Suivi vidéo d'une injection et de la réaction au sein du moule :

Le suivi diélectrique nous a permis d'observer des phénomènes d'une façon globale et relativement peu précise. En effet, il nous a permis de connaître le temps de remplissage du moule et le temps d'induction de la polymérisation, mais ne nous a pas renseigné sur la forme du front d'écoulement du système, ni sur la réaction (endroit du début, propagation, ...). Nous avons donc fabriqué un montage qui nous a permis de voir ce qui se passait à l'intérieur du moule pendant l'injection et pendant la réaction.

IV.5.1 Description du montage :

La pièce principale de ce montage était le dessus de moule en verre. Cette pièce fut difficile à obtenir car elle a demandé un gros travail au verrier en charge de sa réalisation. La complexité de celle-ci (6 encoches sur les flans pour les vis de serrage, cône d'entrée, évent, ...) a ainsi été la cause d'un délai de livraison long (1 an). Nous avons réalisé une armature tubulaire qu'on a placée au dessus du moule. Cette armature a supporté des résistances chauffantes ainsi que des néons de lumière noire (proche UV 375nm) qui avaient pour but de faire ressortir la couleur blanche. Les résistances chauffantes de type radiantes étaient asservies à un régulateur possédant un thermocouple que l'on positionnait sur le moule.

Cela a permis un chauffage par le haut du moule, en plus du chauffage par contact avec la partie basse du moule en acier chauffée par circulation d'huile et ainsi a réduit la différence de température entre le bas du moule et le dessus. De plus, le moule en verre était resté longtemps (5h) en contact avec le moule chauffé en acier. Nous pouvons donc estimer que les conditions thermiques étaient les mêmes que lorsque les deux parties du moule étaient en acier chauffé. L'injection fut réalisée à la lumière des néons de lumière noire uniquement afin de mieux faire ressortir le contraste. Nous avons dû surélever l'armature afin de permettre un chauffage et un éclairage plus homogène. Une acquisition vidéo a été mise en place et les images furent extraites du film obtenu à l'aide du logiciel gratuit « Top Video Editor ».

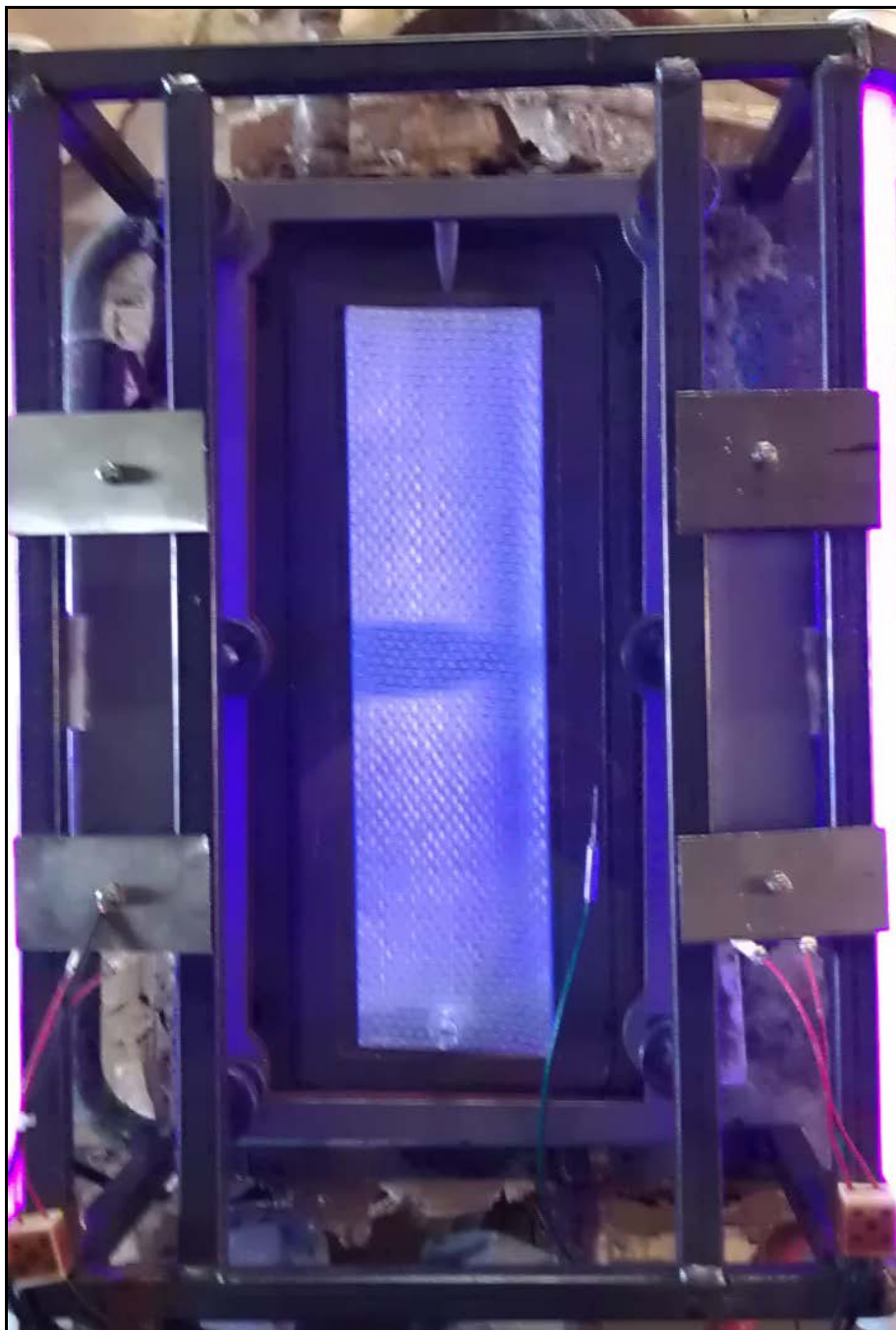


Figure 70 – Vue générale de côté du montage.

IV.5.2 Observations :

❖ Lors de l'injection :

Lors de l'injection, nous avons modifié l'inclinaison du moule, en passant celui-ci d'incliné à horizontal, afin d'observer les différences et l'importance de ce paramètre sur la forme du front d'écoulement. La **Figure 71** montre le front d'écoulement avant (2) et après (3) le changement d'inclinaison, ainsi que les deux images montrant l'intérieur du moule avant injection (1) et après remplissage complet du moule (4). Ces deux dernières nous ont servi de références. Les images 2 et 3 nous montrent deux géométries de front différentes. En effet, la première montre un front droit qui permet un mouillage homogène du tissu de renfort et qui permet de chasser l'air de façon homogène. L'image 3, moule horizontal, montre un écoulement en forme de parabole. On y voit très clairement des chemins préférentiels sur les côtés qui sont dépourvus de tissu. Ces observations corroborent la pertinence des modifications apportées au procédé et décrites dans la partie **IV.3**. Il aurait fallu refaire cette expérience avec les cales de Viton® entre le tissu et les bords du moule pour compléter ces observations, mais un problème lors du démoulage a rendu le moule en verre inutilisable. Le temps total n'est pas représentatif du temps d'injection obtenu avec le suivi diélectrique car en plus du changement d'inclinaison, il y a eu quelques fuites au niveau de l'entrée lors de l'injection.

❖ Lors de la réaction :

La **Figure 72** nous montre les photos au cours de la réaction. L'image 1 est un cliché pris avant que la réaction ait lieu, juste après le remplissage du moule. L'image 2 est prise pendant la polymérisation. La cristallisation commence environ 210 secondes après le remplissage du moule ; ce qui confirme le temps d'amorçage observé par diélectrique. On peut attribuer le blanchiment observé au cours de cette réaction à la cristallisation. On observe que cette cristallisation commence par la zone d'entrée du moule. Ceci confirme l'observation faite grâce au suivi par diélectrique. Nous savons que le système arrive plus froid (138°C) que la température du moule et cette cristallisation est favorisée par des températures faibles (cf partie **III.2.5**.)

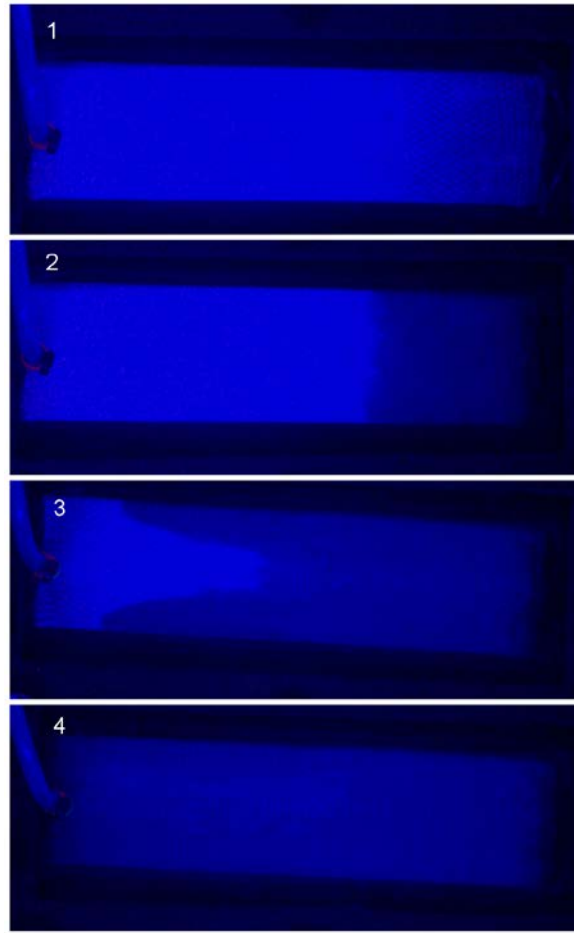


Figure 71 – Front d'écoulement à différents temps d'injection et à différentes inclinaisons du moule. 1 : moule incliné avant injection, 2 : moule incliné en début d'injection, 3 : moule horizontal durant l'injection, et 4 : moule horizontal à la fin de remplissage.

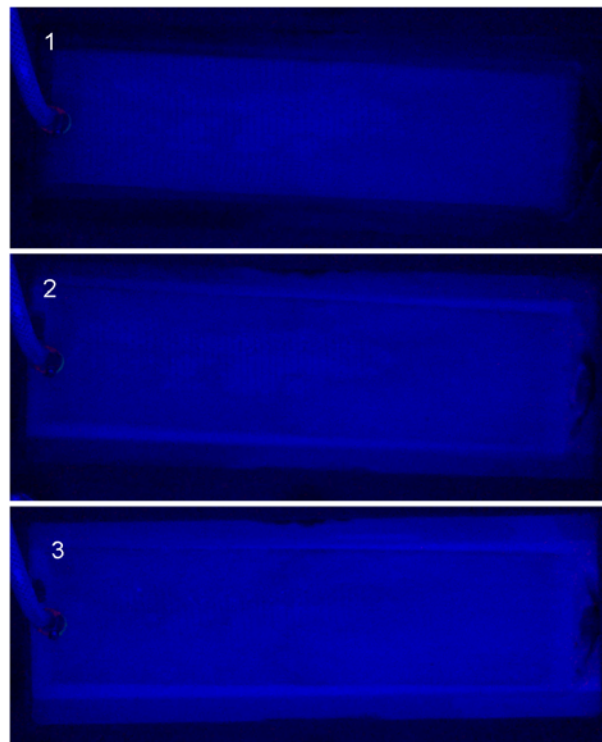


Figure 72 – Etapes de la polymérisation. 1 : avant réaction, 2 : pendant réaction, 3 : après réaction.

IV.6 Conclusion :

Pour conclure cette partie, nous pouvons dire que les expériences menées se sont complétées, en apportant des informations détaillées et précises. Elles ont de plus confirmé que la chimie sélectionnée était peu sensible aux changements de conditions puisqu'on retrouve les mêmes comportements dans les conditions « procédé » que dans les conditions « laboratoire ». Elles ont, de plus, permis de valider la pertinence des modifications apportées au procédé. Le suivi par diélectrique, bien que moins précis que le suivi vidéo est suffisant, moins onéreux et peut facilement être mis en place pour suivre le procédé et le contrôler dans le cas d'une adaptation industrielle. Le montage qui a permis le suivi vidéo s'est révélé trop fragile, mais apporte énormément d'informations. Il faudrait l'améliorer pour le rendre plus robuste, ce qui nous permettrait de poursuivre cette étude et d'obtenir des informations précises sur l'influence des conditions « procédé » (front d'écoulement, vitesse de remplissage, ...).

Chapitre V : Analyses et caractérisations des composites mis en œuvre par RTM:

Une chimie du PA-6 adaptée au procédé RTM a été sélectionnée et optimisée. Une machine-prototype a été conçue et un protocole de mise en œuvre de pièces composites a été mis au point. Il reste à présent à produire des plaques représentatives afin d'évaluer leurs qualités (aspect, mécaniques,...) et vérifier si le PA-6 synthétisé présente des caractéristiques similaires à celui produit au laboratoire. Différents type de renforts, mat et tissu (principalement verre, mais aussi carbone), et différentes orientations (mono ou bidirectionnel), ont été employés afin d'évaluer le potentiel de cette technologie.

La qualité de l'interface matrice-renfort est un facteur clé à contrôler pour obtenir des composites de bonne tenue mécanique (en particulier résistants au délaminage). Cela passe par un choix d'ensimage de fibres de renfort pertinent. Des ensimages adaptés aux polyesters (UP), aux polyamides (PA) et un ensimage « réactif » (commercialisé par Johns Mansville et détaillé plus tard) ont été successivement testés sur des tissus unidirectionnels de verre (fourni par la société Chomarat).

Ce chapitre résume et présente une partie de cette étude, où qualités d'imprégnation des renforts et propriétés mécaniques des composites sont mises en relation et où la validité de la chimie choisie est vérifiée en condition de procédé.

V.1 Présentation des tissus, ensimages et taux étudiés :

Différents renforts ont été utilisés : mat de verre, tissus unidirectionnels de verre et carbone et tissus bidirectionnels. Différents taux volumiques de tissus ont été étudiés, ainsi que différents types d'ensimage. Nous ne présenterons, dans ces travaux, que les résultats obtenus pour un tissu de verre unidirectionnel, ainsi que l'influence des trois ensimages présentés ci-dessous. Les caractéristiques de ces tissus seront données dans cette partie.

La **Figure 73** représente une photo d'un morceau de tissu utilisé comme renfort. On voit que les mèches de fibres sont reliées entre elles par un petit filin de verre dont nous négligerons la contribution dans les mesures mécaniques ultérieures. Le diamètre des fibres est d'environ 10 μm et la masse surfacique (grammage) du tissu est d'environ 0,4 kg/m^2 .

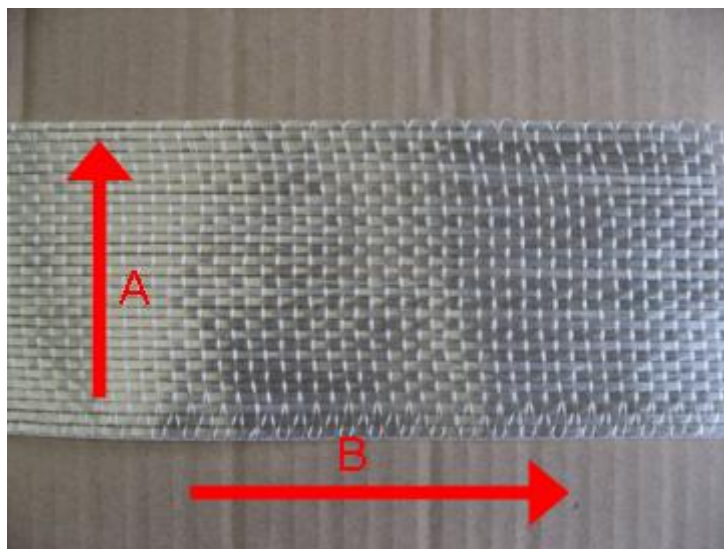


Figure 73 – Tissu unidirectionnel utilisé pour les pièces composites : (A) sens transverse, (B) sens des fibres ou du tissu.

Le **Tableau 18** renseigne sur les taux massiques et volumiques de verre et la correspondance entre nombre de plis et taux. Ces taux ont été déterminés expérimentalement par pyrolyses et lavages successifs.

Echantillons	Taux massique de FV (%)	Taux volumique de FV (%)
PA-6 + FV PA (Essai 24) 5plis	42,7	25,5
PA-6 + FV PA (Essai 33) 5plis	40,6	23,9
PA-6 + FV UP (Essai 29) 5plis	45,7	27,9
PA-6 + FV JM (Essai 26) 5plis	36,9	21,2
PA-6 + FV PA (Essai 39) 8plis	52,0	33,2
PA-6 + FV UP (Essai 40) 8plis	59,1	39,9

Tableau 18 – Tableau des taux de renfort déterminés par pyrolyse pour les plaques composites.

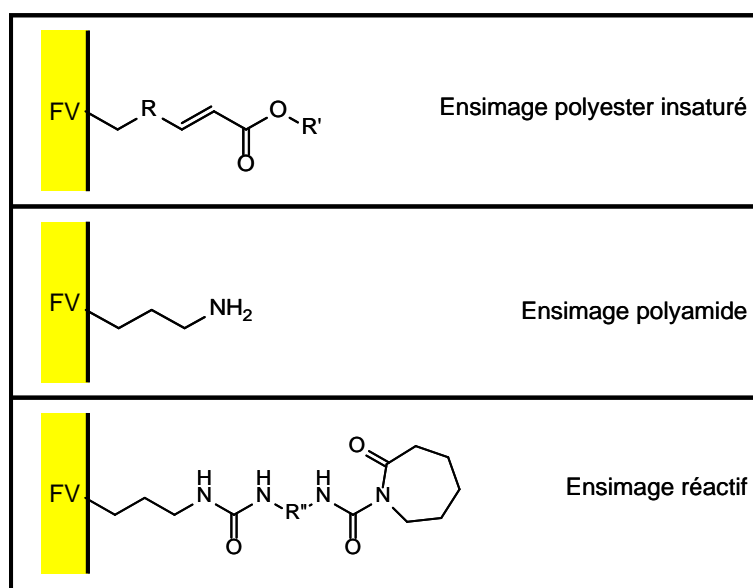


Figure 74 – Présentation « idéale » et théorique des ensimages.

La **Figure 74** présente les formules générales des « greffages » étudiés. Les fonctions chimiques de bout de chaîne des molécules greffées sur le verre sont différentes. Pour l'ensimage UP, nous n'avons pas eu accès à la référence du tissu. Pour l'ensimage PA, une fonction amine primaire se retrouve directement en contact avec le système réactif. Avant de réaliser les premiers essais avec cet ensimage, nous pensions qu'un des protons pourrait être arraché lors de la réaction de polymérisation et ainsi la tuer ou tout du moins l'empoisonner. Ceci n'a pas été observé lors des essais, ou pas suffisamment pour tuer totalement la réaction. Cependant, cet ensimage peut entraîner, une fois la polymérisation terminée, une réaction de transamidification, comme décrit précédemment (**partie I.6.2.**) ; une discussion sur ce sujet aura lieu ultérieurement. L'ensimage réactif JM a pour but de remplacer l'activateur. Le fait d'avoir conservé la même formulation, lors de ces essais, entraîne pour les essais avec cet ensimage une quantité plus importante d'activateur, qui comme étudié précédemment à une grande influence sur la qualité et les propriétés de la matrice. Pour compléter cette étude, il faudrait faire des essais en tenant compte de la quantité d'activateur présent sur le tissu pour adapter la formulation et ainsi retrouver la formulation optimale utilisée pour les autres essais.

V.2 Evaluation de l'homogénéité des propriétés physico-chimiques de la matrice et de l'imprégnation dans les composites :

V.2.1 Méthodologie :

Afin d'évaluer l'homogénéité des plaques produites, nous avons prélevé des échantillons à différents endroits des plaques. Ces plaques mesuraient 40 cm de longueur sur 12 cm de largeur et environ 3,5cm d'épaisseur. La **Figure 75** présente une photo d'une plaque avec les endroits de prélèvement des échantillons et le sens d'injection. Ces endroits furent les mêmes pour chaque plaque étudiée.

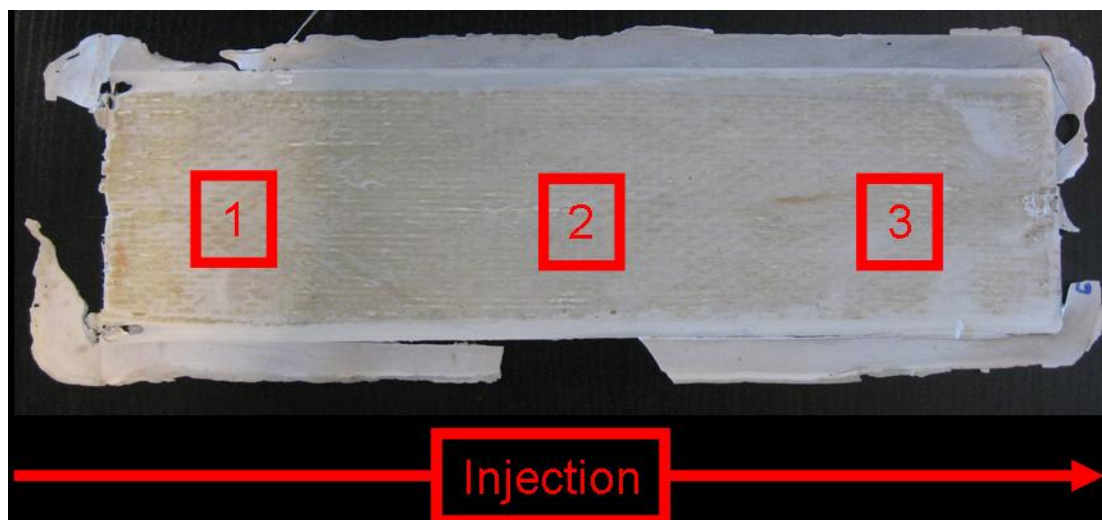


Figure 75 – Vue du sens de l'écoulement et des endroits de prélèvements des échantillons pour les caractérisations.

V.2.2 Propriétés physico-chimiques :

Les thermogrammes des analyses DSC et ATG sont présentés (Figure 76, Figure 77, et Figure 78) ci-dessous : nous distinguerons les plaques de PA-6 avec renfort tissu UP, les plaques PA-6 avec renfort tissu PA, et les plaques PA-6 avec renfort tissu JM en trois sous-parties. Le Tableau 19 viendra résumer l'ensemble des valeurs. On ne présentera que les résultats pour les plaques réalisées avec cinq plis, soit des taux volumiques compris entre ~24 et ~27%.

❖ Plaques composite PA-6/FV UP :

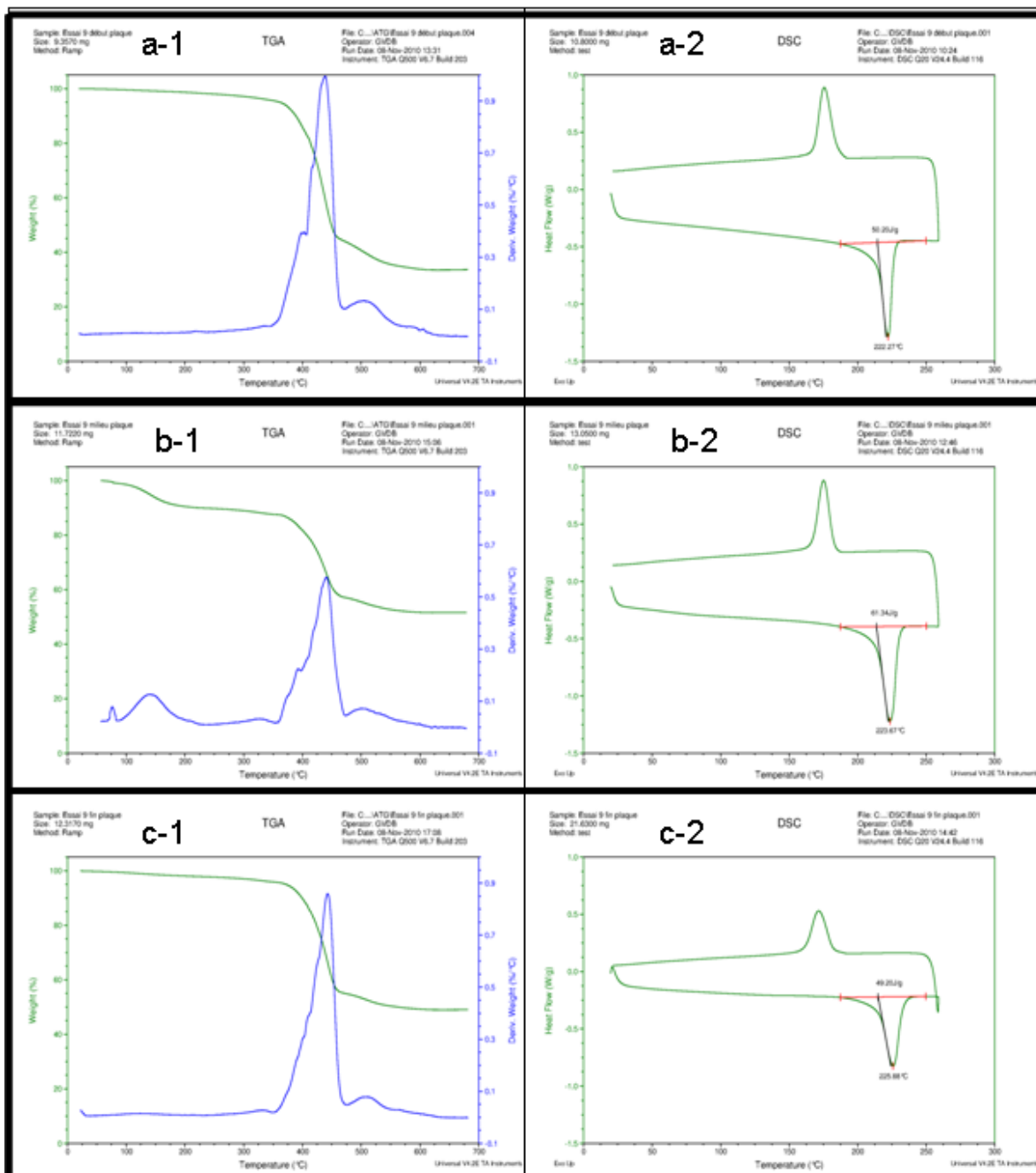


Figure 76 – Thermogrammes issus des analyses ATG (1) et DSC (2) d'une plaque de PA-6 à renfort tissu UP : (a) début de plaque, (b) milieu de plaque et (c) fin de plaque.

❖ Plaques composite PA-6/FV PA :

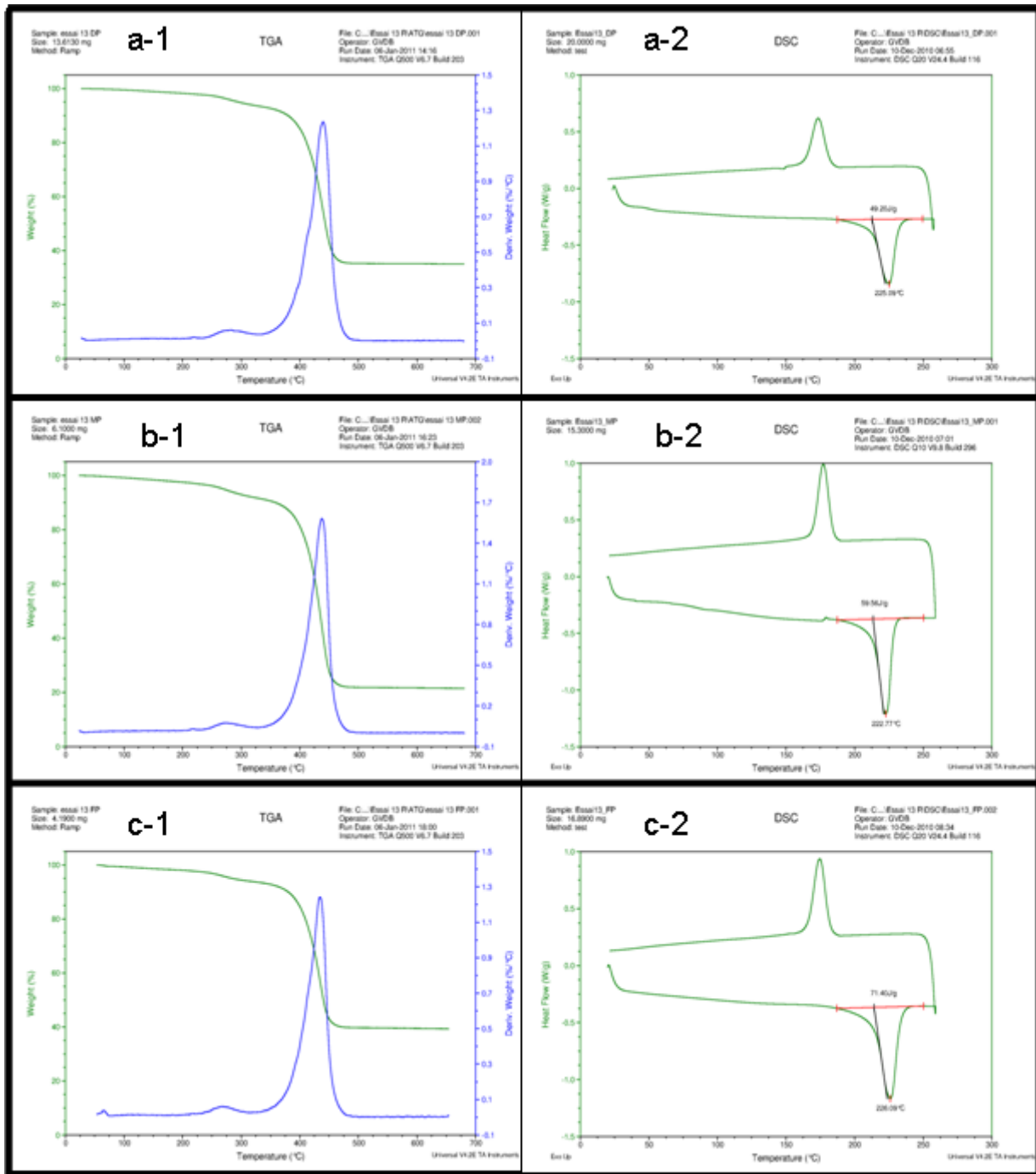


Figure 77 – Thermogrammes issus des analyses ATG (1) et DSC (2) d'une plaque de PA-6 à renfort tissu PA : (a) début de plaque, (b) milieu de plaque et (c) fin de plaque.

❖ Plaques composite PA-6/FV JM :

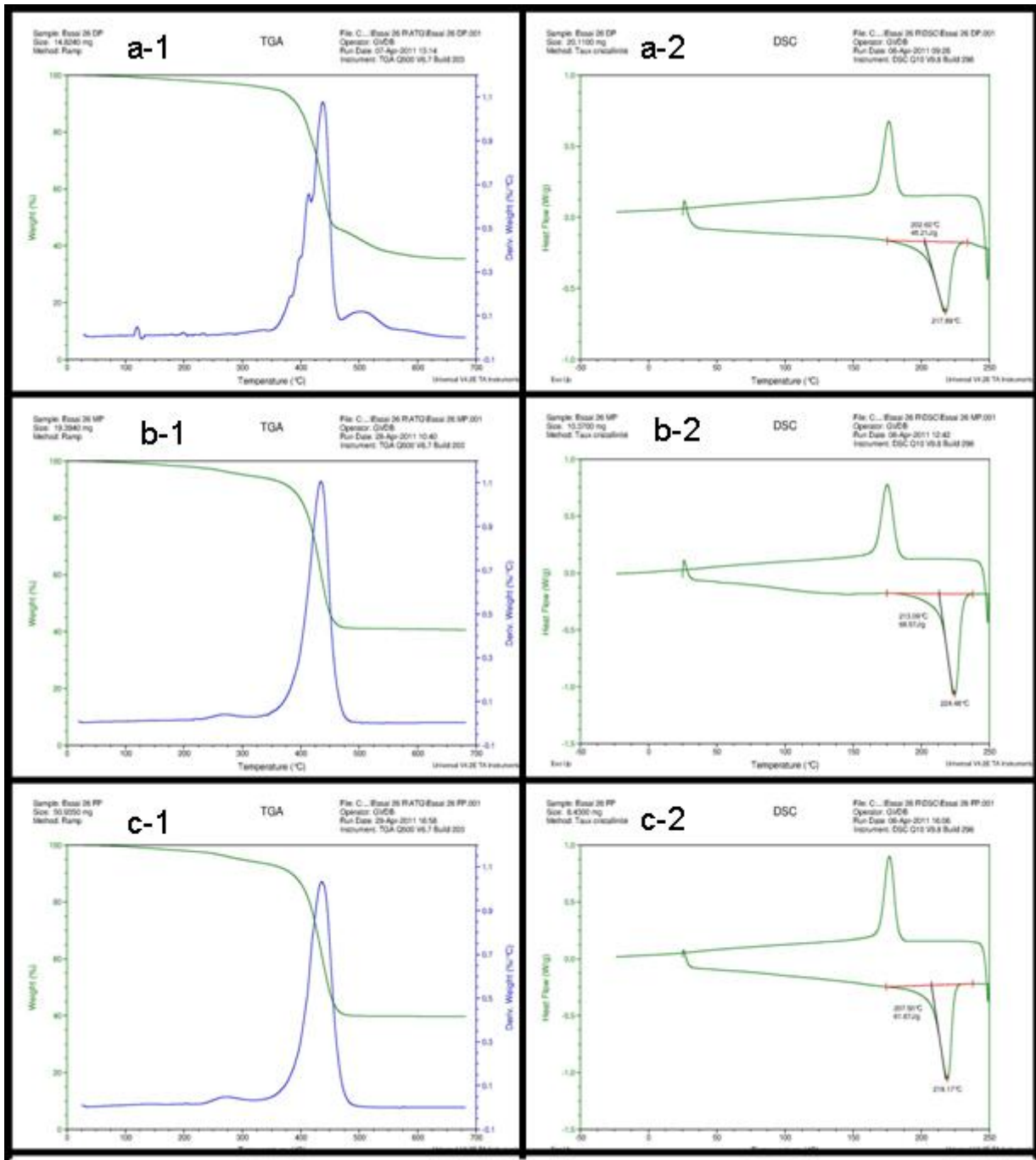


Figure 78 – Thermogrammes issus des analyses ATG (1) et DSC (2) d’une plaque de PA-6 à renfort tissu JM : (a) début de plaque, (b) milieu de plaque et (c) fin de plaque.

❖ Récapitulatif des données:

Nom produit	PA-6/FV UP			PA-6/FV PA			PA-6/FV JM			P9 145	PA-6 seul
Ratio des réactifs	CL: 98,24% ACL:0,98% BMM: 0,78%										
Position	DP	MP	FP	DP	MP	FP	DP	MP	FP	/	/
Taux cristallinité (%)	26%	32%	26%	26%	31%	37%	23%	35%	32%	26%	35%
Taux conversion (%)	98%	95%	98%	95%	94%	95%	97%	96%	95%	96%	96%
M_n (en équivalent PMMA)	35100			30600			35250			28950	/
M_w (en équivalent PMMA)	130350			108700			155850			92300	/
IP	3,72			3,55			4,42			3,19	/

Tableau 19 – Tableau des données de cette étude : taux de cristallisation et taux de conversion en fonction de la position dans la plaque (DP : Début Plaque ; MP : Milieu Plaque ; FP : Fin Plaque).

Le **Tableau 19** récapitule l'ensemble des données recueillies par ces mesures. On peut observer une certaine homogénéité des valeurs ; ceci reflète une certaine régularité des propriétés physico-chimiques dans la plaque suivant le sens de l'écoulement du système réactif dans le moule. De plus, on retrouve des valeurs des taux de cristallisation ainsi que des taux de conversion proches de celles obtenues durant les essais menés au laboratoire. En effet, dans les conditions « laboratoire » pour la même formulation, P9 145, on obtenait des taux de cristallisation égaux à 26% et des taux de conversion de 96%. On observe une légère augmentation de ces valeurs dans les conditions « procédé ». Les masses molaires mesurées en chromatographie d'exclusion stérique sont en équivalent PMMA. Elles sont elles aussi légèrement supérieure aux masses mesurées pour le P9 145. En effet, pour le P9 145, on obtenait une masse molaire moyenne en nombre d'environ 20000 g/mol et une masse molaire moyenne en masse d'environ 48000g/mol. Ceci indique que le transfert des conditions de laboratoire aux conditions de procédé s'est fait sans influence sur les propriétés physico-chimiques du matériau final. Par ailleurs, ces mesures nous indiquent également que la chimie n'est pas ou très peu influencée par la présence du tissu de verre. Cette observation est confirmée par les taux de cristallisation et de conversion qui sont les mêmes pour une pièce de PA-6 seul, réalisée dans les mêmes conditions que les pièces composites. Les résultats des analyses par chromatographie d'exclusion stérique sont attendus pour confirmer. Il est donc envisageable d'utiliser les ensimages actuels pour un développement de ce procédé.

V.2.3 Evaluation de la qualité de l'imprégnation :

Afin d'avoir des renseignements sur l'imprégnation à cœur du tissu, nous avons pris des clichés par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces observations sont un complément aux mesures mécaniques et un bon indicateur de la qualité des interfaces, toutefois, on ne peut rien affirmer à partir de ces seuls clichés.

❖ Plaques composite PA-6/FV UP:

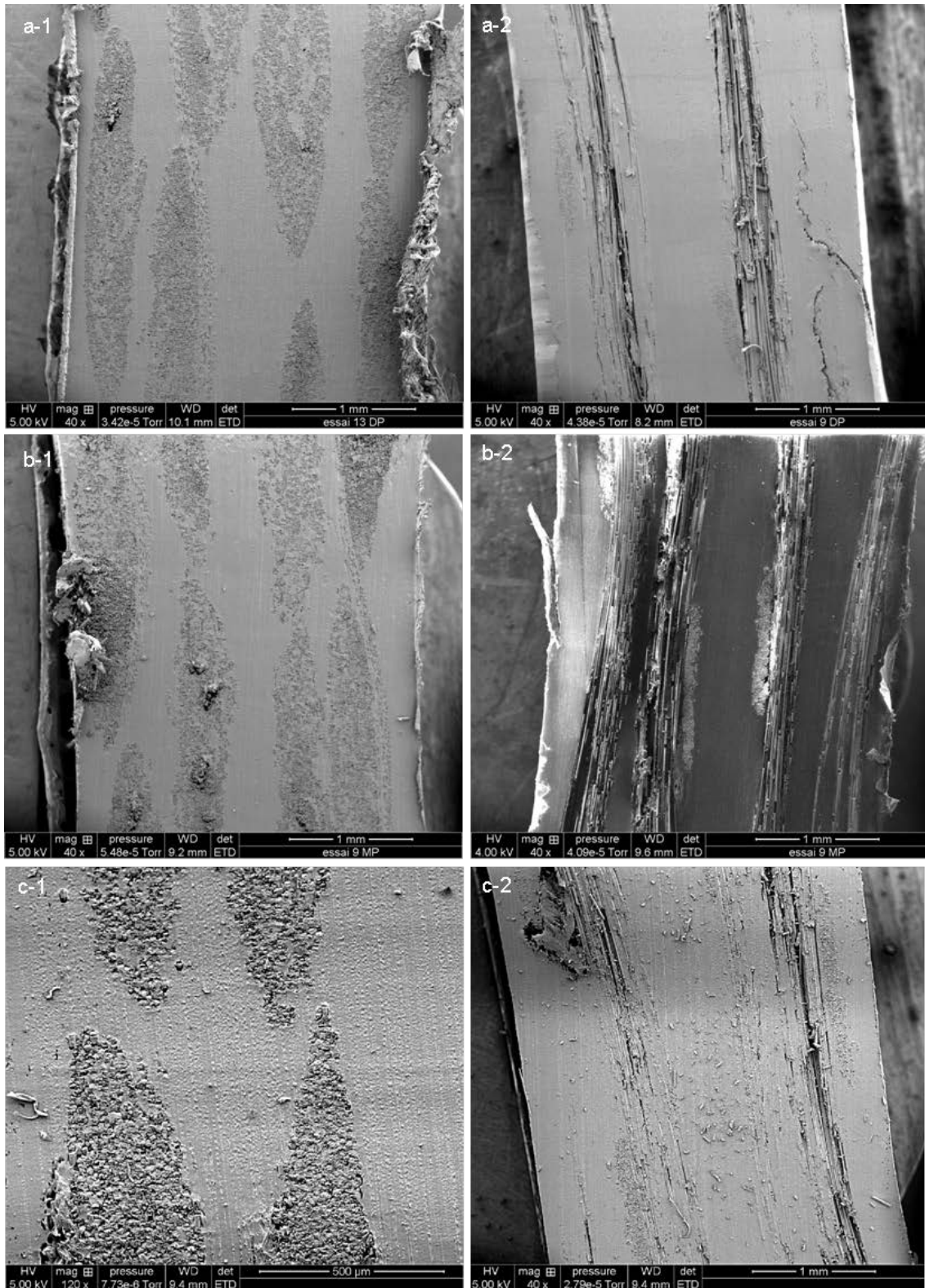


Figure 79 – Images de microscopie électronique à balayage à faible grossissement de coupes transversales (1) et longitudinales (2) d'une plaque PA-6 renforcée tissu UP suivant le sens de l'écoulement. (a) début, (b) milieu et (c) fin de la plaque.

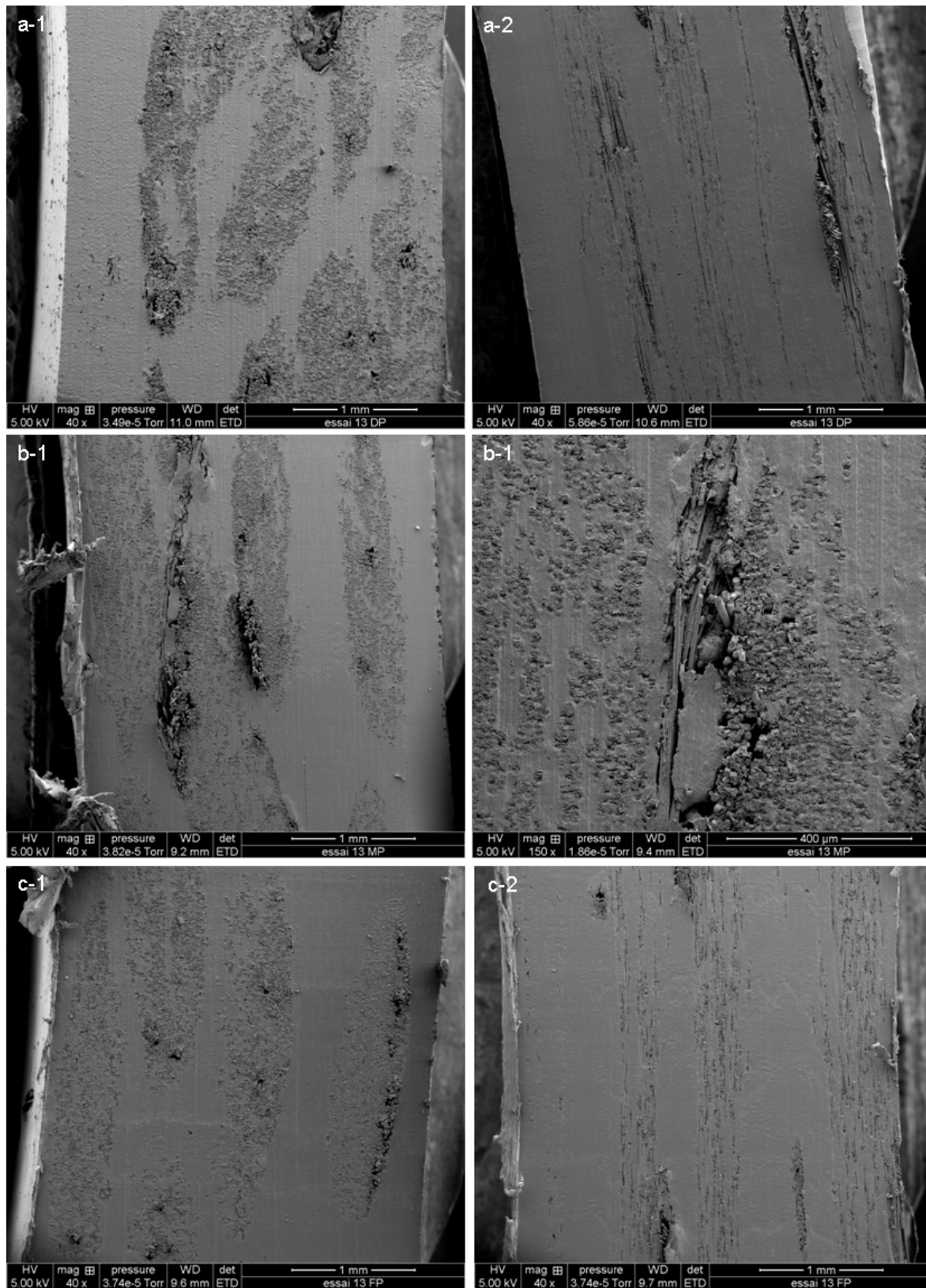
❖ Plaques composite PA-6/FV PA:

Figure 80 – Images de microscopie électronique à balayage à faible grossissement de coupes transversales (1) et longitudinales (2) d'une plaque PA-6 à renfort tissu PA suivant le sens de l'écoulement. (a) début, (b) milieu et (c) fin de la plaque.

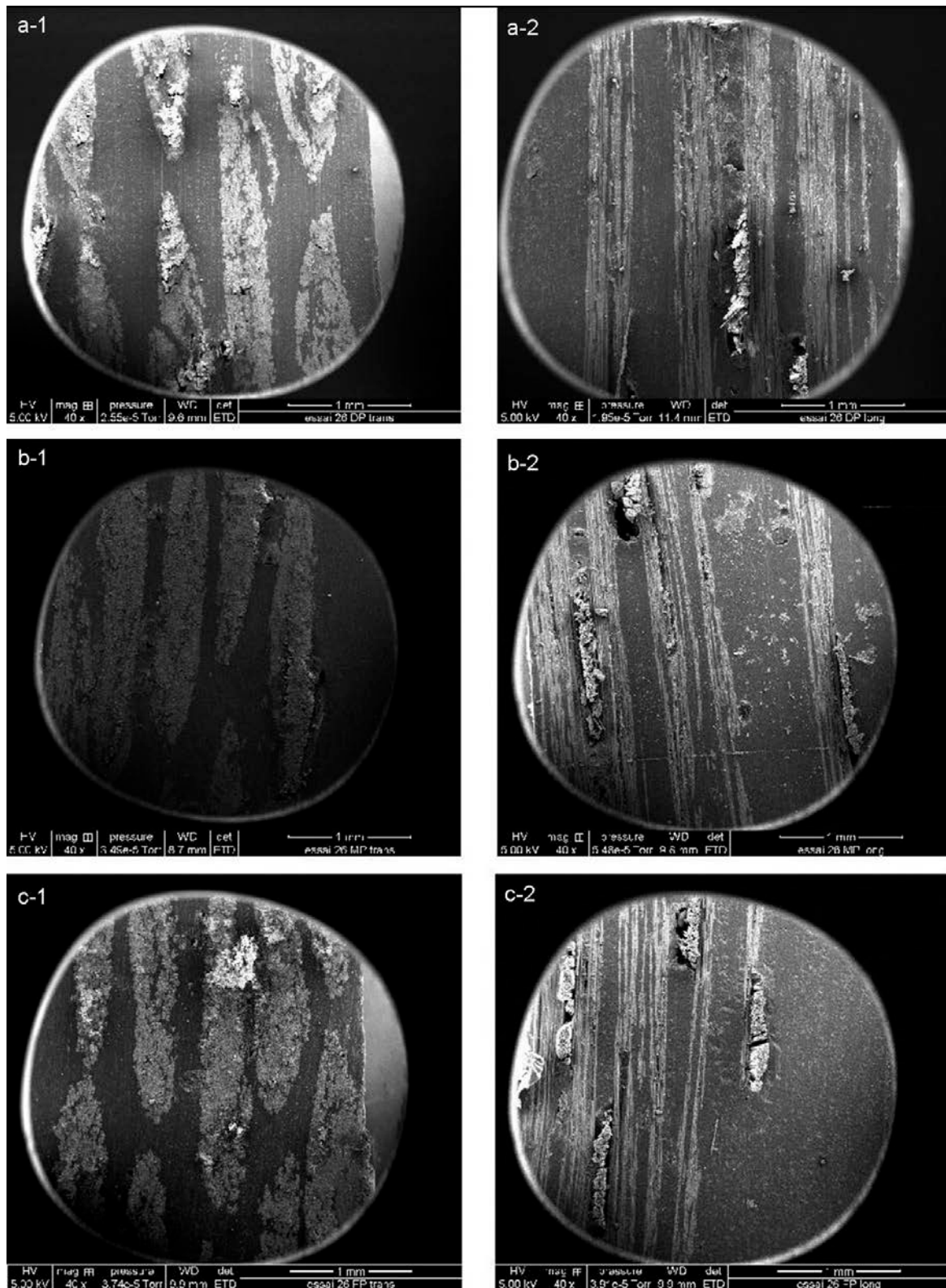
❖ Plaques composite PA-6/FV JM:

Figure 81 – Images de microscopie électronique à balayage à faible grossissement de coupes transversales (1) et longitudinales (2) d'une plaque PA-6 à renfort tissu JM suivant le sens de l'écoulement. (a) début, (b) milieu et (c) fin de la plaque.

D'après les clichés pris à faible grossissement (**Figure 79**, **Figure 80** et **Figure 81**) nous pouvons dire que l'imprégnation à cœur des mèches composant le tissu est très bonne, et ce, quel que soit la nature de l'ensimage. En effet, nous n'observons ni vide ni manque de matière à la fois sur les photos des coupes longitudinales et transversales au sens des fibres. Les rares manques sont surtout attribués aux découpes des échantillons, qui se sont faites avec une scie à ruban. De plus, cette bonne imprégnation semble être homogène, puisque suivant les endroits de prélèvement des échantillons le long de la plaque, elle paraît inchangée. Ce sont les photos les plus représentatives, sur le panel de toutes celles qui ont été prises, qui ont été sélectionnées ici.

Les mèches de fibres ne sont pas éclatées en raison de leur maintien par le filin qui permet la tenue du tissu (cf. **Figure 73**)

V.3 Analyse de l'interface fibre-matrice :

V.3.1 Par microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage nous a également permis, à fort grossissement, d'observer l'interface entre les fibres et la matrice. Dans le cas des fibres ensimées UP, on observe le « déchaussement » des fibres (**Figure 82 a**). Ces déchaussements laissent des sortes de canaux propres et lisses, ce qui reflète une mauvaise adhésion de la matrice à la fibre.

De plus, les fibres déchaussées présentent des surfaces lisses et propres dans le cas de l'ensimage UP (**Figure 82 a**). Tout ceci laisse penser qu'il n'y a aucune adhésion entre l'ensimage et la matrice, contrairement aux ensimages PA et JM sur lesquels on peut observer une certaine adhésion entre la matrice et les fibres (**Figure 82 b et c**). En effet, les profils de déchaussements de fibres ne sont pas aussi propres que pour les fibres ensimées UP. De plus sur les fibres « déchaussées » on peut observer assez clairement du polymère qui y est accroché. Ceci n'est pas une preuve formelle de réaction, mais peut venir en étayer d'autres, telles que les tests mécaniques de cisaillement inter-laminaires qui seront réalisés par la suite.

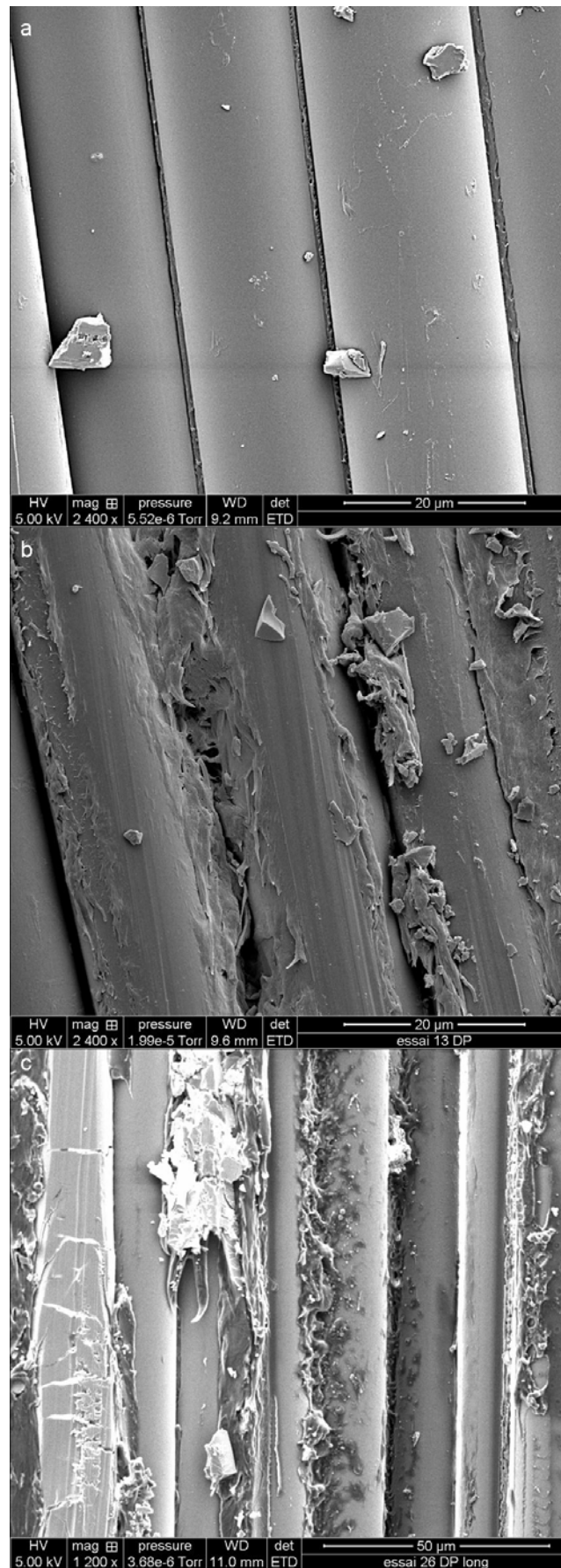


Figure 82 – Images de microscopie électronique à balayage à fort grossissement d'un coupe longitudinale effectuée sur les 3 types de pièces composites (a :PA-6 / FV UP, b :PA-6 / FV PA et c :PA-6 / FV JM).

V.3.2 Par des mesures de traction dans le sens transverse aux fibres

Nous avons suivi les recommandations de Chomarar pour tester cette interface et avons réalisé de la traction uniaxiale à 90°C. Or ces mesures testent plutôt la contribution de la matrice. Il faudrait, pour étudier l'interface, faire de la traction avec un angle de 10 à 15° pour avoir un cisaillement maximal, comme l'ont démontré Chamis et al. dans leur travaux [127]. On pourrait ainsi extraire de ces mesures le module de cisaillement G_{12} .

Le graphe ci-dessous (Figure 83) représente les valeurs moyennes des modules d'Young obtenus sur les échantillons issus des plaques de PA-6 sans renfort, de PA-6 / FV UP, PA-6 / FV PA et de PA-6 / JM. On ne présentera que les résultats pour les plaques réalisées avec cinq plis, soit des taux volumiques compris entre ~24 et ~27%.

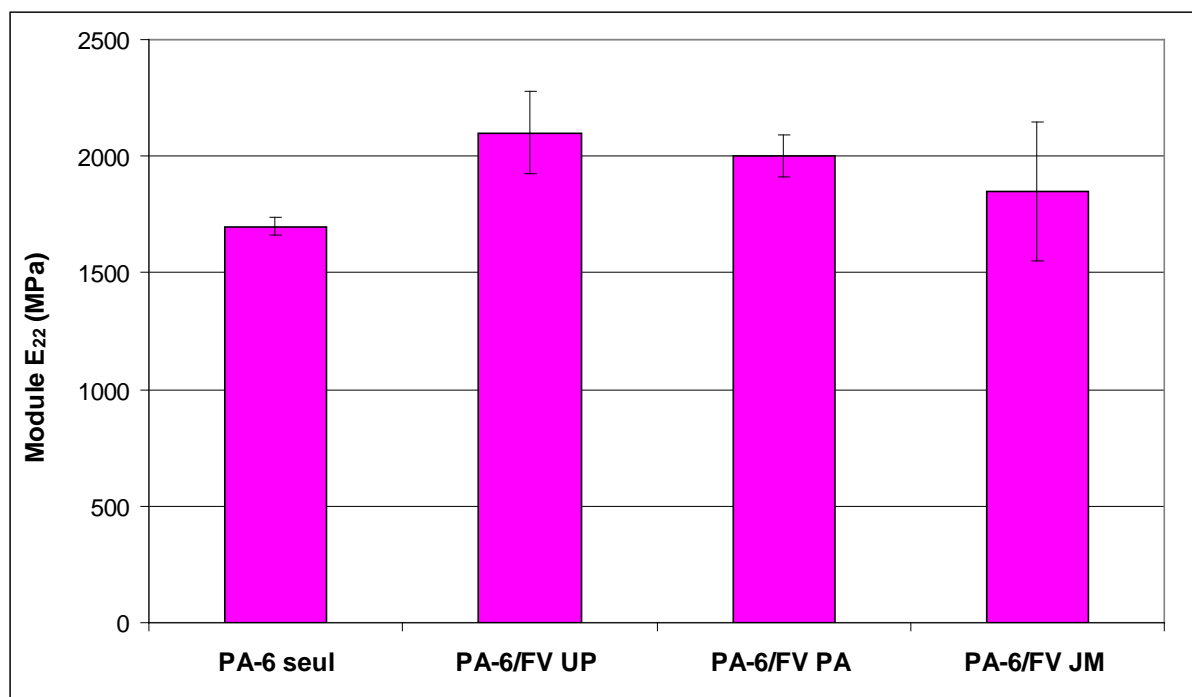


Figure 83 –Modules E_{22} dans le sens transverse aux fibres pour différentes natures d'ensimage.

On observe seulement une légère amélioration du module E_{22} , ce qui est cohérent avec le fait que le composite est sollicité dans le sens transverse aux fibres. Ces valeurs sont, de plus, cohérentes avec les données de la littérature [58, 64, 128-130]. Le module d'Young du PA-6 seul est d'environ 1,7 GPa. Il nous servira de référence ; cette valeur se retrouve dans la littérature. Les travaux de Vlasveld et al. donnent des valeurs similaires dans le cas d'un PA-6 contenant entre 3 et 6% d'eau [58]. En effet, ces travaux se focalisent sur l'influence de l'eau dans un PA-6 pur et un PA-6 renforcé par des charges silicatées. Le fait de ne pas avoir drastiquement séché nos échantillons avant d'avoir effectué ces mesures explique ces résultats. Le gain de module le plus important est celui offert par le tissu ensimé UP. On passe ainsi de 1,7 GPa à 2,2 GPa.

La **Figure 84** montre les contraintes maximales avant rupture en fonction de l'ensimage. Celles-ci sont diminuées avec la présence de renfort ; on peut perdre jusqu'à 50% de la valeur de la contrainte de référence (PA - 6 seul) selon le type d'ensimage.

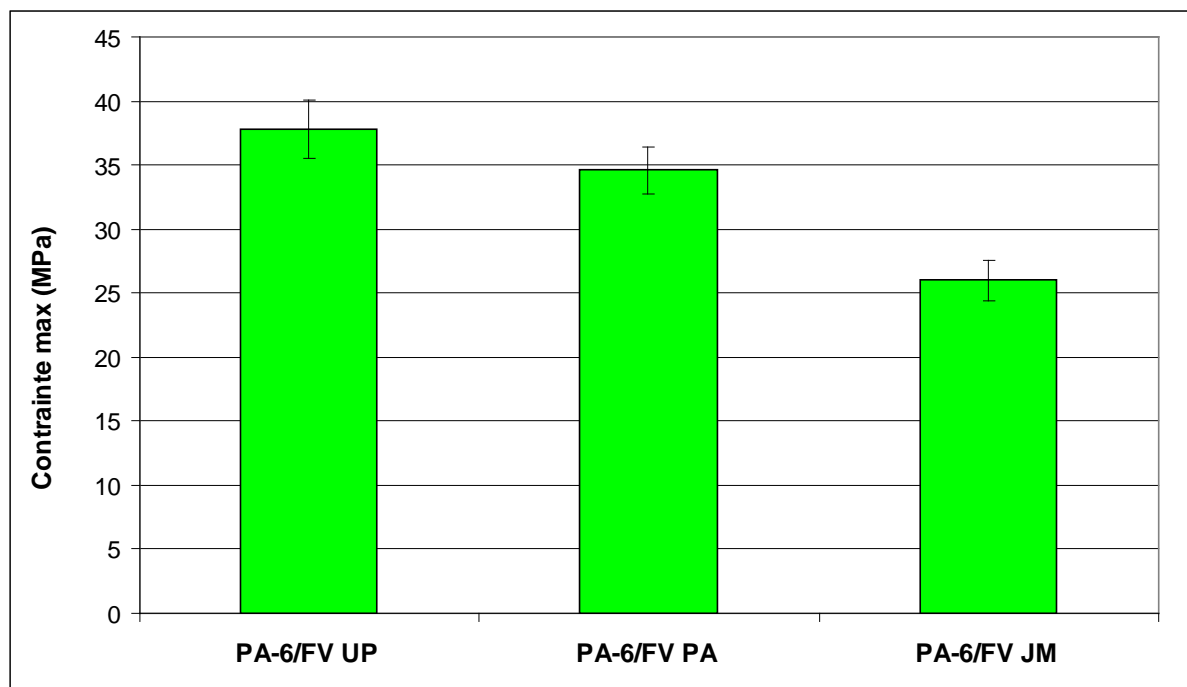


Figure 84 – Contraintes maximum à la rupture dans le sens transverse aux fibres pour différentes natures d'ensimages.

En effet, dans le sens perpendiculaire, les fibres ne viennent pas renforcer les propriétés mécaniques, mais au contraire créent des zones de concentration de contraintes, donc des amorces de rupture. Cette propriété dépend donc, dans ce cas précis, du taux de renfort et de la qualité de l'interaction entre la matrice et les fibres. A taux de fibres constants, on constate que l'ensimage UP conduit à la meilleure qualité d'interface, viennent ensuite l'ensimage PA et JM.

V.3.3 Par des mesures d'ILSS dans le sens des fibres

Ce test est appelé « Interlaminar shear stress test » (ILSS). Il permet de tester l'interface en cisillant le matériau grâce à une contrainte exercée sur l'échantillon positionné entre appuis rapprochés dans le sens des fibres. Le rapport entre la distance entre appuis et épaisseur de l'échantillon (λ) est d'environ 9, ce qui rentre dans les conditions d'un test d'ILSS pour un tissu unidirectionnel, tel que l'a décrit Rosensaft et al. dans ses travaux [131]. Nous avons calculé à partir des courbes [contraintes = f(allongement)], l'énergie à la rupture (**Figure 85**). Les profils de rupture comportent souvent des accidents dus à des ruptures consécutives du matériau. En effet, celui-ci casse par étape. Nous avons pu constater une première rupture sur la face opposée à celle où la lèche était appuyée. Cette rupture était suivie par d'autres

ruptures. Ce phénomène se matérialise sur la courbe par plusieurs pics de hauteurs différentes (**Figure 85**). Nous avons calculé l'énergie à la rupture, qui est l'aire sous la courbe contrainte en fonction de l'allongement, en nous arrêtant à l'allongement correspondant à la contrainte maximale.

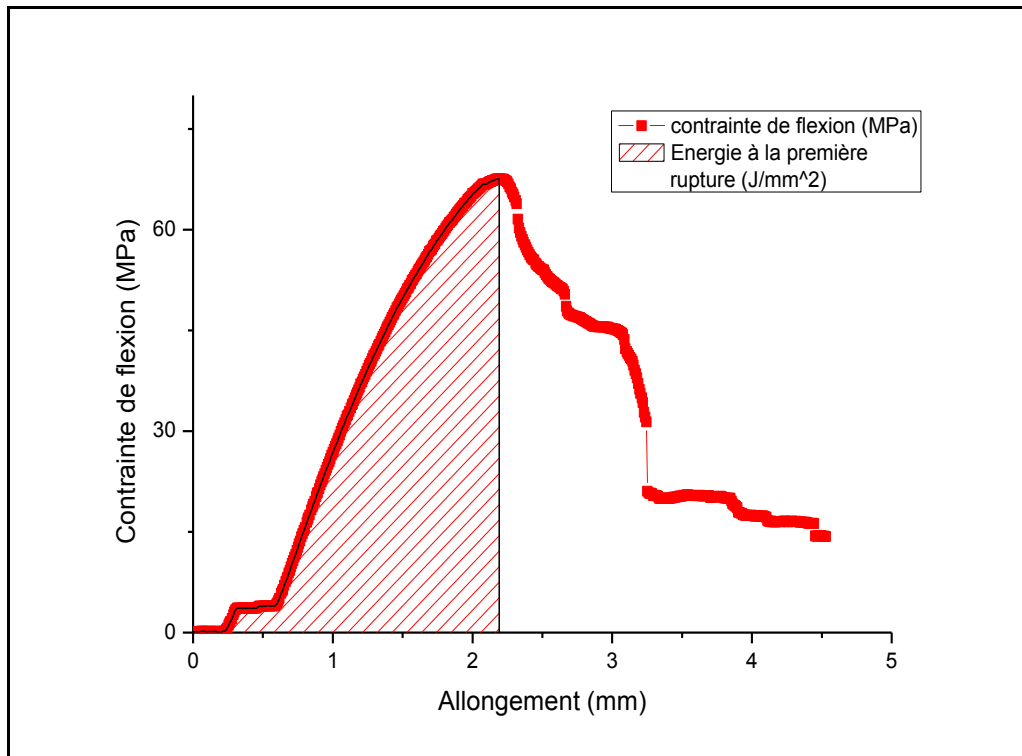


Figure 85 – Courbe de contrainte de flexion en fonction de l'allongement. L'énergie à la rupture correspond à l'aire hachurée.

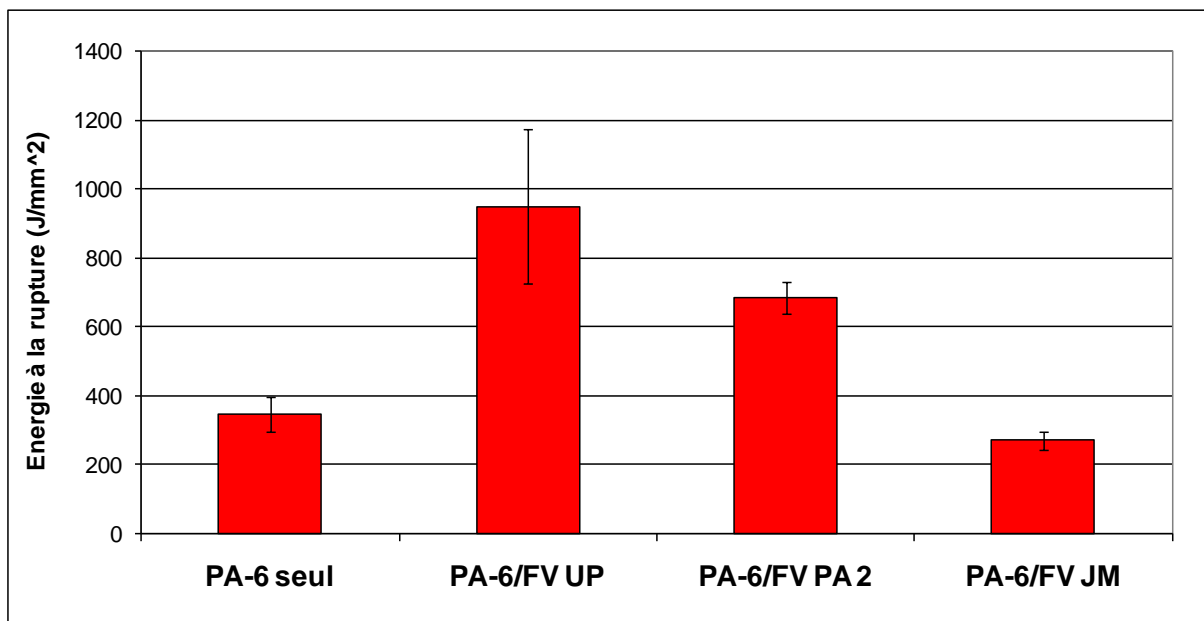


Figure 86 – Energies à la rupture dans le sens des fibres pour différentes natures d'ensimage.

La **Figure 86** rassemble les énergies à la rupture des différents échantillons sollicités dans le sens des fibres. On peut observer une nette augmentation des valeurs dans le cas d'un tissu UP

et PA, alors que, pour le tissu JM, les valeurs sont inférieures à celle obtenues pour le PA-6 seul. En effet, on passe d'environ 360J/mm^2 pour le PA-6 seul à un peu plus de 950J/mm^2 pour le tissu UP. Le tissu UP surpasse également les autres tissus : les 950J/mm^2 obtenus avec ce tissu sont très nettement supérieurs aux 650J/mm^2 obtenus avec le tissu PA et aux 300J/mm^2 obtenus avec le tissu JM. C'est encore une fois ce tissu qui offre le gain de propriété le plus important, comme observé dans le cas des mesures de traction dans le sens transverse aux fibres. Par ailleurs, le taux volumique de fibre très légèrement supérieur dans le cas du tissu UP peut également contribuer à ces résultats, mais ne peut pas être seul responsable d'une telle valeur.

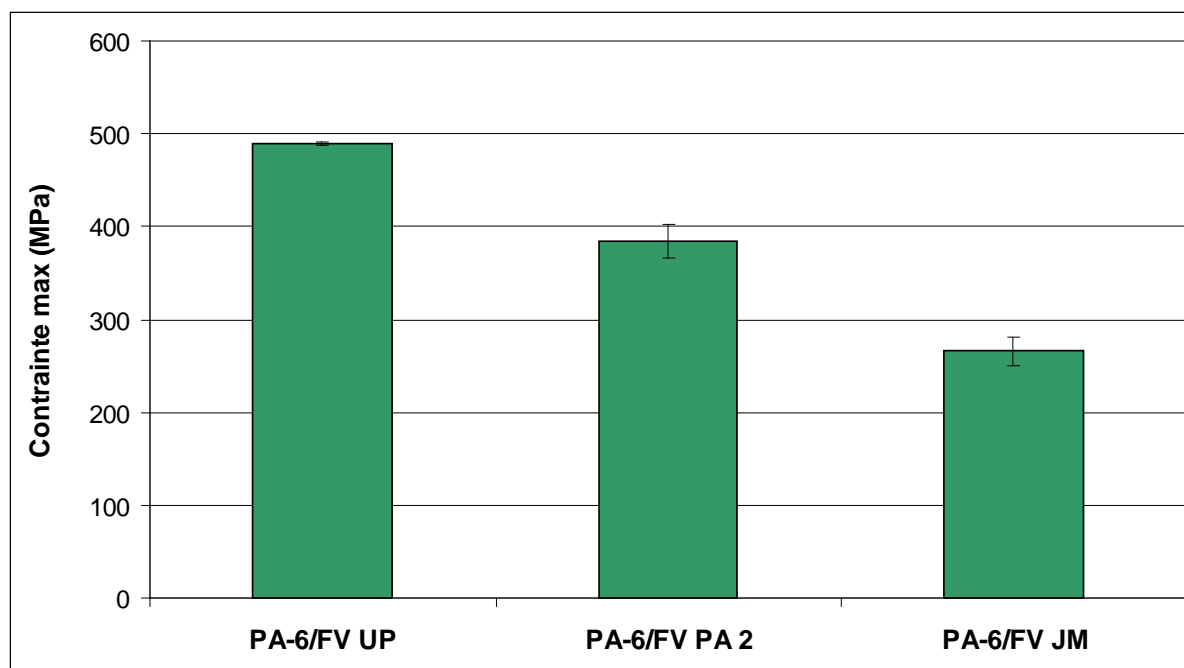


Figure 87 – Contraintes maximales à la rupture dans le sens des fibres pour différentes natures d'ensimage.

La Figure 87 rassemble les contraintes maximales à la rupture obtenues pour les différents types d'ensimage. On observe que le tissu UP permet le gain le plus important, comparé aux autres tissus (490 MPa contre 380 MPa pour le tissu PA et 260 MPa pour le tissu JM).

Une question se pose alors à nous : pourquoi les tissus adaptés à une telle chimie offrent de moins bonnes propriétés ? Une discussion aura lieu ultérieurement pour tenter de répondre à cette interrogation.

V.3.4 Pourquoi les tissus PA et JM offrent-ils de moins bonnes performances ?

A cette question soulevée dans l'évaluation de l'interface fibre-matrice, nous souhaitons apporter quelques pistes de réponses.

L'excellente étude menée par van Rijswijk et al. sur la formation de liaisons à l'interface entre un PA-6 anionique et un renforcement par tissu de verre, révèle une réaction de transamidification entre l'aminosilane greffé sur le tissu ensimé PA lorsque le composite reste

longtemps à température élevée [39]. Cette réaction a pour effet de couper les chaînes de PA-6 en contact et de créer une liaison covalente avec le silane greffé. La **Figure 88** extraite de ces travaux nous présente cette réaction, qui fragilise la matrice à l'interface, tout en permettant la formation de liaisons covalentes ; ce qui renforce l'interaction entre la matrice et les fibres. Nous avons pris des clichés au microscope électronique à balayage afin d'observer cette interface (**Figure 89**) dans les échantillons cassés lors de la flexion entre appuis rapprochés à rupture dans le sens perpendiculaire aux fibres.

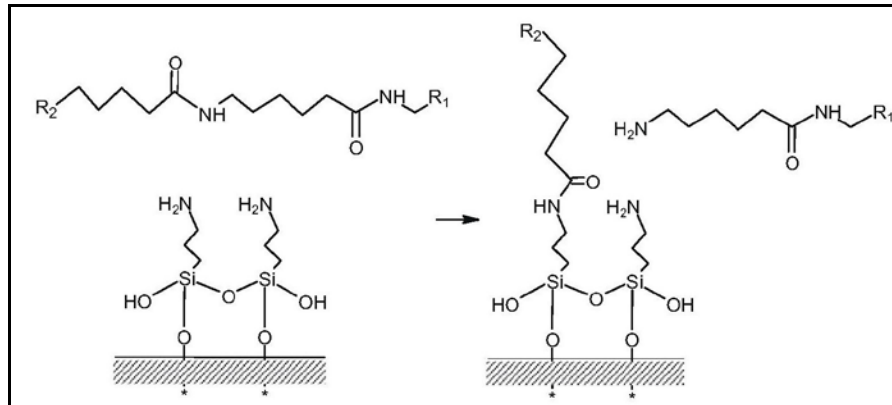


Figure 88 – Réaction de transamidification entre l'APA-6 et l'aminosilane [39].

Ces photos nous permettent de savoir quel type de rupture est rencontré dans ces échantillons et donc quel phénomène pourrait intervenir et expliquer les moins bons résultats obtenus avec les tissus JM et PA. En effet, la réaction de transamidification fragilise la matrice et renforce son adhésion aux fibres, on devrait alors observer une rupture de type cohésive, c'est-à-dire que la rupture s'effectue plus dans la matrice qu'aux interfaces. La **Figure 89 a-3 et b-3** représente la rupture de la pièce avec le tissu PA. Elle nous montre clairement une bonne adhésion de la matrice sur les fibres. De plus, elle nous permet d'observer, dans les zones de matrice pure, une surface tourmentée, signe d'arrachement de la matrice. Cette observation est d'autant plus nette lorsqu'on observe la **Figure 89 a-2 et b-2** qui représente la rupture de l'échantillon contenant le tissu UP comme renfort. Effectivement sur cette photo, on observe des fibres nues et lisses qui rendent compte d'une mauvaise adhésion avec la matrice. De plus, à faible grossissement, on remarque une plus grande proportion de fibres que de matrice pure, ce qui voudrait dire que la rupture s'est effectuée dans une mèche ou un empilement de mèches de fibres de verre. On peut donc décrire cette rupture comme adhésive. Cela vient corroborer les observations faites précédemment sur la mauvaise adhésion de la matrice sur les fibres ensimées UP. Le cas du tissu JM (**Figure 89 a-1 et b-1**) est moins tranché et plus délicat à interpréter car on observe les deux phénomènes.

Nom échantillons	PA-6 seul	PA-6 / FV JM	PA-6 / FV UP	PA-6 / FV PA
M _n (g/mol)	28950	35250	35100	30600
M _w (g/mol)	92300	155850	130350	108700
IP	3,19	4,42	3,72	3,55

Tableau 20 – Tableau regroupant les données de la chromatographie d'exclusion réalisées dans l'HFIP avec calibration au PMMA et double détection (UV/vis et indice de réfraction).

Ces résultats sont appuyés par la chromatographie d'exclusion stérique effectuée sur ces mêmes échantillons afin d'avoir une idée des masses molaires du PA-6. Ces résultats sont reportés dans le **Tableau 20**. Ces mesures ont été réalisées dans l'HFIP (1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol). L'étalon utilisé est le PMMA. Ces résultats nous révèlent une masse molaire plus faible pour l'échantillon issu d'une pièce PA-6 / FV PA, ce qui pourrait venir corroborer l'hypothèse d'une transamidification. Il faudrait faire d'autres tests mécaniques dont le test du « pull out » pour mesurer l'interface plus précisément. Ce test consiste à tirer sur une fibre enrobée de matrice.

Il faudrait mesurer l'hygroscopicité et la teneur en eau des différents tissus dans les conditions de procédé afin de vérifier si l'eau adsorbée par ces tissus de verre n'a pas également un rôle dans ces variations de propriétés.

V.3.5 Conclusion :

La microscopie montre une meilleure accroche pour l'ensimage PA par rapport à l'ensimage UP. L'ensimage JM, quant à lui, présente une accroche intermédiaire. En revanche, les mesures de résistance interfaciale (traction dans le sens transverse aux fibres et ILSS dans le sens des fibres) montrent que c'est l'ensimage UP qui améliore le plus la qualité d'interface fibre-matrice, comparé à l'ensimage PA et JM. Ces résultats semblent contradictoires mais on peut supposer que les ensimages PA et JM impactent négativement la polymérisation du caprolactame et fragilisent la matrice au voisinage des fibres, même s'ils assurent une meilleure adhésion de la matrice sur ces fibres. Il faudrait compléter ce travail par des mesures de traction avec un angle de 10 à 15° par rapport à l'axe de traction. Nous pourrions alors calculer le module de cisaillement, ce qui nous permettrait de comparer plus finement les interfaces fibre/matrice et de discriminer les ensimages.

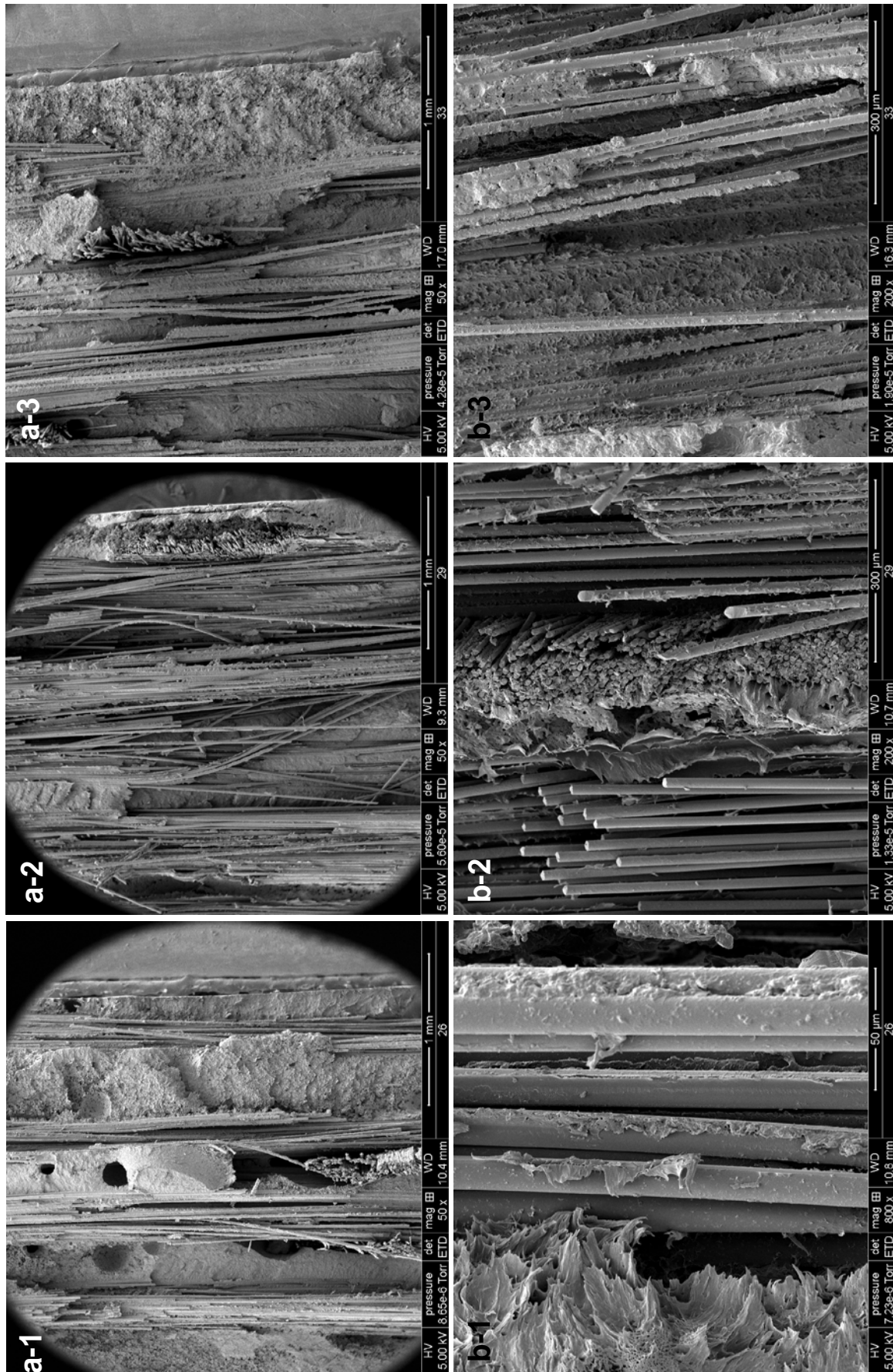


Figure 89 – Clichés de microscopie électronique des profils de rupture des échantillons (a : faibles grossissements, forts grossissements ; 1 : PA-6 / FV JM, 2 : PA-6 / FV UP, 3 : PA-6 / FV PA)

V.4 Propriétés thermomécaniques et mécaniques des composites obtenus :

Les propriétés mécaniques des pièces composites obtenues ont été mesurées. Elles nous permettront de comparer et de situer ces pièces dans une gamme des matériaux commerciaux, afin de vérifier si ces pièces rentrent dans le cahier des charges des applications visées. On ne présentera les résultats que pour les plaques réalisées avec 5 plis, soit des taux volumiques compris entre ~24 et ~27%.

V.4.1 Propriétés thermomécaniques de la matrice PA-6 dans ces pièces :

La **Figure 90** regroupe l'ensemble des courbes issues des essais thermomécaniques sur des échantillons injectés à 145°C. On observe un comportement rhéologique similaire quel que soit le type d'échantillon. Ceci confirme bien que la polymérisation du caprolactame n'est pas affectée par la présence de fibres. En particulier, le taux de cristallinité et les masses molaires restent inchangés, ce qui explique les comportements rhéologiques équivalents. Il faut toutefois noter que ces mesures sont une moyenne sur tout l'échantillon et que la chimie pourrait être impactée au voisinage des fibres sans que le profil viscoélastique en soit modifié. Nous pouvons tirer plusieurs conclusions de ces observations. La première est que le PA-6 ne souffre pas du changement d'échelle de production. En effet, on retrouve les mêmes propriétés dans un PA-6 synthétisé au laboratoire en petite quantité et un PA-6 obtenu avec le procédé RTM. La deuxième conclusion est que la tenue thermomécanique du PA-6 n'est pas impactée par le type et la présence de renfort.

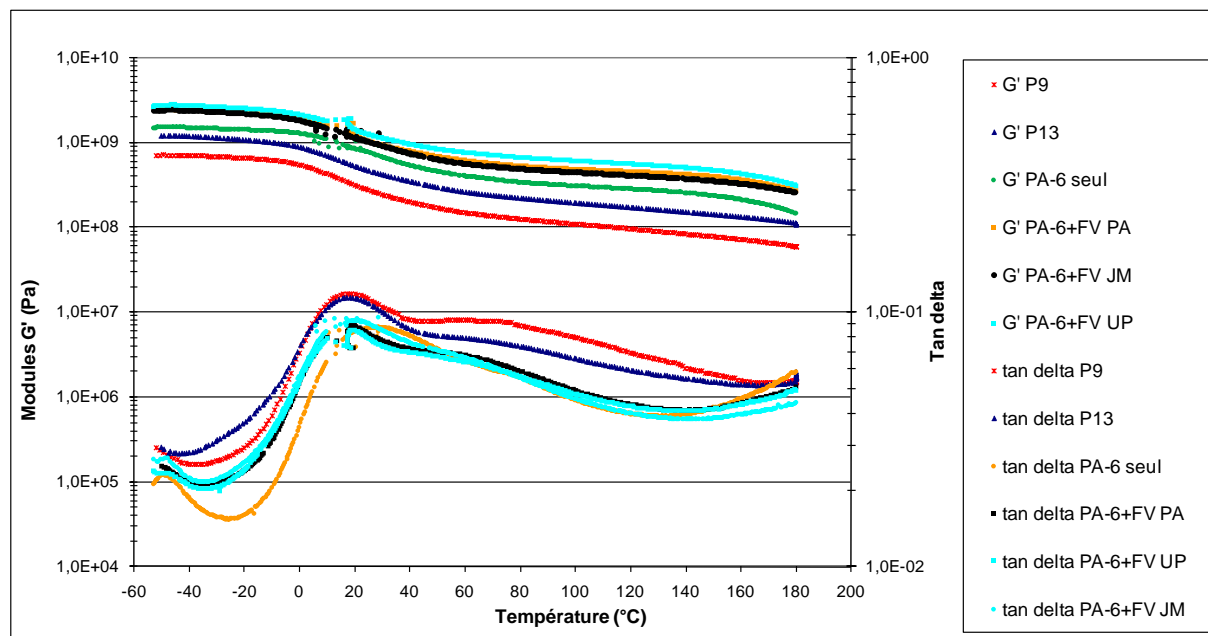


Figure 90 – Modules de conservation G' (Pa) et $\tan \delta$ à 1 Hz sous air de tous les échantillons produits en labo (P9 et P13) et avec le procédé (PA-6 seul, PA-6+FV JM, PA-6+FV UP et PA-6+FV PA).

V.4.2 Propriétés mécaniques des composites : Modules de flexion.

Le module de Flexion dépend de trois facteurs : la résistance des fibres, la résistance de la matrice et pour finir le taux de fibres. Ces mesures discriminent peu l'interface entre la matrice et les fibres mais dépendent essentiellement du taux de renfort. Nous nous sommes appuyé sur les travaux de Cartledge et al. pour mener nos mesures [132].

Nous avons suivi la norme ISO 178 :2001(F) pour nos mesures et calculs de modules de Flexion.

❖ Flexion trois points dans le sens transverse aux fibres:

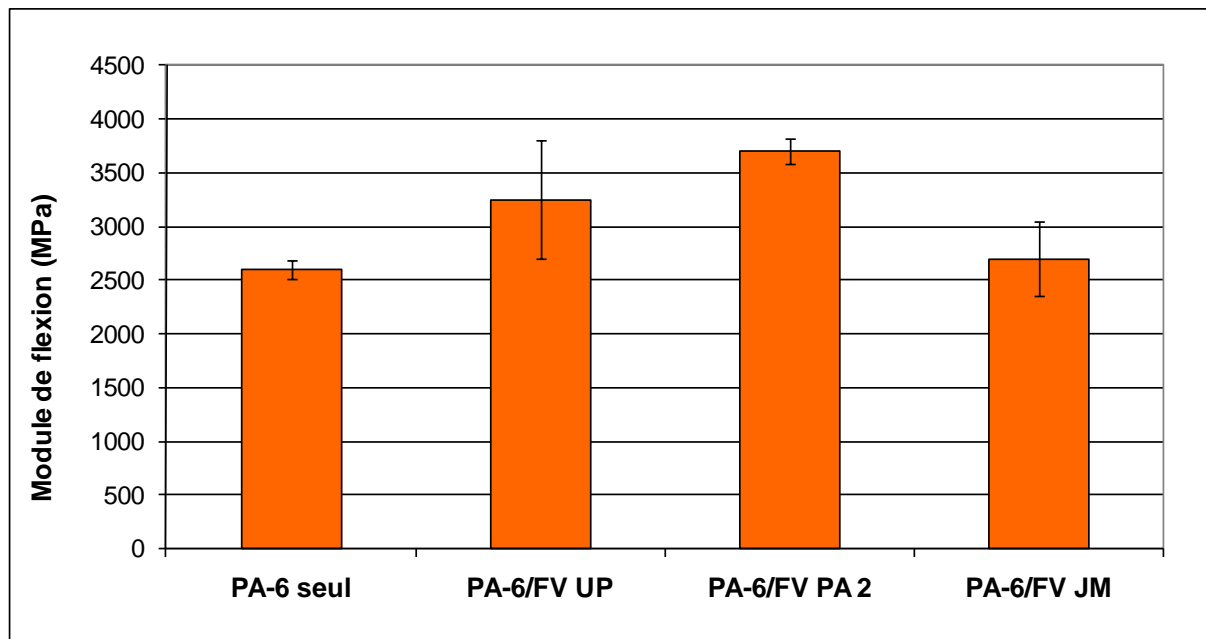


Figure 91 –Modules de flexion dans le sens transverse aux fibres pour différentes natures d'ensimage.

La Figure 91 rassemble les modules de flexion mesurés dans le sens transverse aux fibres. On peut y observer une nette amélioration du module en présence de fibres, le plus grand gain étant apporté par l'ensimage PA. En effet, le module passe de 2,6 GPa à plus de 3,65 GPa. On observe également que les marges d'erreurs sont assez faibles, ce qui rend compte d'une bonne reproductibilité des mesures et donc d'une bonne homogénéité des échantillons. Par ailleurs, les mesures ont été effectuées dans le domaine linéaire qui fut déterminé expérimentalement par sollicitations successives d'un même échantillon. Un modèle simple permet de calculer des valeurs théoriques de module. Il se base sur une loi de mélange des modules initiaux des constituants (matrice et renfort) et du taux volumique de chacun de ces composants. Les travaux d'O'Regan et al. décrivent ces modèles et d'autres plus complexes qu'ils appliquent pour prédire les module d'Young de pièces injectées [130]. Des modèles encore plus complexes, basés sur la théorie des éléments finis, sont aussi développés dans les travaux de Peeters et al. [128-129]. Nous utiliserons le modèle basé sur la loi simple de mélange pour comparer les modules de flexions théoriques calculés aux modules mesurés

expérimentalement. L'équation utilisée pour les modules dans le sens transverse est la suivante :

Équation 11:
$$E_{\perp} = \frac{E_{FV} E_{PA6}}{E_{PA6} v_{FV} + E_{FV} v_{PA6}}$$

Avec : E_{FV} =module des des fibres de verre (FV) (70 GPa [133-134]) , E_{PA6} =module du PA6 (mesuré : 2,55 GPa), v_{FV} =fraction volumique des FV et v_{PA6} =fraction volumique du PA6.

Le **Tableau 21** regroupe les données. On peut constater que ce modèle, même s'il ne permet pas de prédire avec exactitude les modules, nous donne un bon ordre d'idée et reste cohérent avec l'expérimental.

Echantillons	Module de flexion théorique (MPa)	Module de flexion expérimentaux (MPa)	Pourcentage erreur
PA-6 + FV PA 5plis	3314	3700	11,66%
PA-6 + FV UP 5plis	3486	3250	6,78%
PA-6 + FV JM 5plis	3206	2700	15,78%
PA-6 + FV PA 8plis	3750	3746	0,11%
PA-6 + FV UP 8plis	4146	6473	56,13%

Tableau 21 – Modules théoriques et expérimentaux dans le sens transverse aux FV.

❖ Flexion trois points dans le sens des fibres:

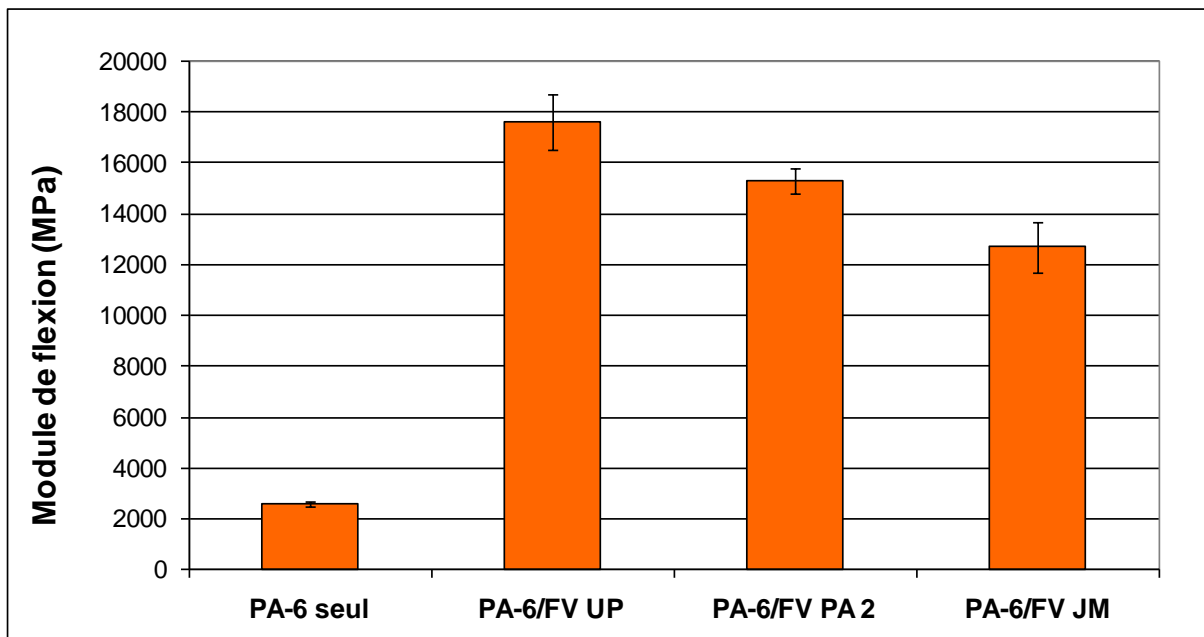


Figure 92 – Modules de flexion dans le sens des fibres pour différentes natures d'ensimage.

La **Figure 92** rassemble les modules de flexion dans le sens des fibres de verre. On observe un gain du module très important, puisqu'il passe d'environ 2,55 GPa à un peu plus de 17,5 GPa dans le cas d'un tissu UP. On observe l'effet du taux volumique de renfort, qui est légèrement plus important pour les fibres ensimées UP (27,87%) que pour les fibres ensimées PA (23,91%) et les fibres ensimées JM (21,23%).

Nous avons également utilisé le modèle simple de prédiction des modules basé sur la loi de mélange dont l'équation est la suivante :

Équation 12:

$$E_{//} = E_{PA6}v_{PA6} + E_{FV}v_{FV}$$

Avec : E_{FV} =module des FV, E_{PA6} =module du PA6, v_{FV} =fraction volumique des FV et v_{PA6} =fraction volumique du PA6.

Ces données sont regroupées dans le **Tableau 22** et, comme dans le cas des modules dans le sens transverse, ce modèle nous permet d'avoir un ordre de grandeur, mais pas de prédire exactement la valeur de ces modules.

Echantillon	Module de flexion théorique (MPa)	Module de flexion expérimentaux (MPa)	pourcentage erreur
PA-6 + FV PA 5plis	19782	14150	28,47%
PA-6 + FV PA 2 5plis	18680	15300	18,09%
PA-6 + FV UP 5plis	21349	17600	17,56%
PA-6 + FV JM 5plis	16869	12700	24,71%
PA-6 + FV PA 8plis	24953	22315	10,57%
PA-6 + FV UP 8plis	29495	19674	33,30%

Tableau 22 – Modules théoriques et expérimentaux dans le sens des FV.

V.4.3 Comparaison des propriétés mécaniques obtenues avec celles de produits commerciaux et discussion :

Afin de situer et comparer les propriétés mécaniques des composites, obtenus avec le procédé RTM adapté, par rapport aux gammes de produits commerciaux, nous avons réalisé un comparatif. Nous avons pour cela pris un panel de références de composites à matrice thermoplastique avec différents renforts. Nous avons sélectionné les produits vendus par l'entreprise « Bond Laminates » pour ces comparaisons. En effet, ce fournisseur offre de nombreux produits et des informations détaillées sur ses produits [135]. Un autre fournisseur, tel que « Owens Corning » aurait également pu être sélectionné. Nous ne ferons pas un listing des produits, dont les fiches techniques complètes seront en annexe. Le **Tableau 23** rassemble les principales caractéristiques mécaniques qui permettent une comparaison avec les composites obtenus. Ce tableau permet de constater que les propriétés mécaniques de nos produits s'inscrivent dans la gamme de propriétés mécaniques visée pour des applications automobiles. De plus, cette comparaison permet de valider l'intérêt de ce travail, puisque nous obtenons des composites aux propriétés mécaniques similaires, voire légèrement meilleures sur certains points, à un taux de renfort équivalent, tout en offrant un coût de production bien moindre.

Il est à noter, par ailleurs, que les produits commerciaux décrits ici sont des feuilles de composites d'épaisseur variable. Ces feuilles doivent être mises en œuvre par compression à chaud pour l'obtention d'une pièce finale utile. Ce qui rajoute une étape coûteuse supplémentaire, qui peut en outre être la source de dégradation du composite et de légères pertes de propriétés mécaniques.

Noms Produits	Description		Taux Renfort (%vol)	Modules Flexion (GPa)		Modules Traction (GPa)		Température Fusion (°C)	Température Transition Vitreuse (°C)
	Matrice	Type Renforts		Sens Transverse	Sens Longitudinal	Sens Transverse	Sens Longitudinal		
TEPEX® dynalite 104-RG600(x)/47%	PP	Roving verre Bidirectionnel 90/90 (Twill 1/1)	47,0	17,5	17,0	20,1	20,5	163	-
TEPEX® dynalite 102-RG600(x)/47%	PA-6	Roving verre Bidirectionnel 90/90 (Twill 0,8/0,2)	47,0	12,0	30,1	11,0	26,5	220	60
TEPEX® dynalite 102-RG600(x)/47%	PA-6	Roving verre Bidirectionnel 90/90 (Twill 0,5/0,5)	47,0	21,5	22,4	18,7	19,2	220	60
PA-6 + FV UP	PA-6	Verre unidirectionnel	27,9	3,3	17,6	2,2	-	223	25
PA-6 + FV PA	PA-6	Verre unidirectionnel	23,9	3,7	15,5	2,0	-	222	25
TEPEX® dynalite 201-C200(x)/45%	PA-6,6	Carbon Bidirectionnel 90/90 (Twill 1/1)	45,0	51,0	53,0	44,1	45,5	260	70

Tableau 23 – Comparaison principales propriétés mécaniques.

V.4.4 Conclusion :

On observe une nette amélioration des modules en flexion, essentiellement liée aux taux de fibres de renfort. Les valeurs expérimentales sont tout à fait cohérentes avec les valeurs théoriques prédites par un modèle simple basé sur une loi de mélange. Par rapport aux composites TD commerciaux, même s'il est difficile de faire une comparaison car ceux trouvés ont des tissu 2D équilibré, nous pouvons dire que les composites obtenus ici soutiennent la comparaison. Il faudrait optimiser le taux de renfort pour obtenir des propriétés mécaniques encore meilleures. De plus, nous avons démontré qu'un modèle simple permettait une bonne prédiction des modules de flexion dans les sens transverse et longitudinaux par rapport aux tissus. Pour finir, nous avons montré que les comportements thermomécaniques de la matrice obtenue au laboratoire et en conditions procédé étaient très proches. Cela indique que la chimie du PA-6 a été peu affectée par le changement d'échelle, même si dans notre cas il ne fut pas très important.

Chapitre VI : Développement d'un ensimage réactif :

Ces travaux se focaliseront sur l'interface matrice/verre. En effet, on désire améliorer l'interaction entre la matrice et le renfort. Il s'agit d'assurer un bon transfert des efforts de la matrice aux renforts pour donner davantage de résistance au délaminage du composite. Il existe actuellement un moyen fréquemment utilisé, décrit dans la partie bibliographique, qui consiste à greffer sur la fibre de verre un agent de couplage, qui permet de la compatibiliser avec une matrice précise. Cette compatibilisation se base sur des interactions chimiques dites « faibles ». Ces interactions sont souvent de types liaisons hydrogène. Ce moyen est d'autant plus utilisé que le PA-6 est connu pour son très grand nombre de liaisons hydrogène [105-108, 136]. Actuellement, l'ensimage PA est basé sur le greffage de fonction amine primaire (-NH₂) en surface de la fibre. Mais on a pu constater que cette fonction impactait négativement la polymérisation anionique. Le moyen de compatibilisation « idéal » serait de greffer un des réactifs de la polymérisation (l'activateur : acétylcaprolactame), afin que celle-ci s'amorce à la surface du renfort. Ceci lierait d'une manière covalente le renfort à la matrice. De plus, cela permettrait de simplifier le procédé en passant d'un tri-composant à un bi-composant. Des travaux ont déjà été réalisés sur ce sujet, mais la méthode de greffage présente l'inconvénient d'être longue, car elle comporte plusieurs étapes [39]. De plus le système greffé est adapté au système réactif à base de sel de caprolactamate de sodium ; ce système étant très sensible à l'oxydation et l'humidité n'est pas celui choisi dans cette étude.

Notre méthode consiste à modifier un agent de couplage commercial et à le greffer sur la fibre de verre qui aura été au préalable nettoyée de tout traitement par pyrolyse. La modification de l'agent de couplage aura pour but de le rendre compatible avec le système à base de sel de caprolactamate de magnésium.

La stratégie mise en place dans cette partie est en plusieurs étapes. La première consiste en la modification chimique de l'agent de couplage sélectionné. Nous développerons et expliquerons le choix de cet agent et donnerons le mode opératoire optimisé. La seconde étape consistera au greffage du produit obtenu à la surface du tissu de verre préalablement pyrolysé. Enfin dans un troisième temps, nous utiliserons le tissu greffé dans une synthèse à l'échelle du laboratoire pour valider l'activité de notre ensimage.

VI.1 Modification chimique de l'agent de couplage :

VI.1.1 Description de la synthèse du nouvel agent de couplage :

Nous avons choisi le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane comme agent de couplage que nous voulons fonctionnaliser par un motif semblable à l'acétylcaprolactame via la fonction isocyanate. La contrainte principale imposée par ce produit est qu'il faut travailler en milieu

anhydre parce que la fonction isocyanate réagit vivement avec l'eau pour former une fonction urée.

➤ Mécanisme supposé de la réaction :

La réaction globale est présentée sur la **Figure 93**.

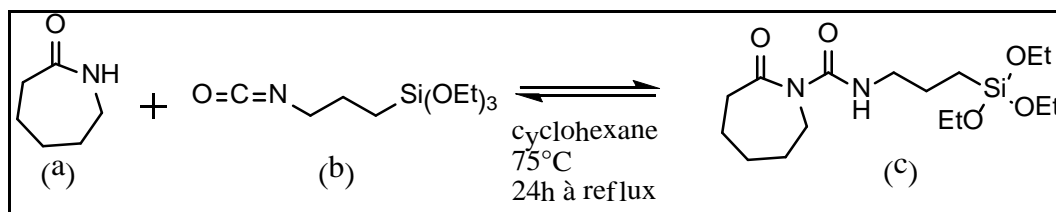


Figure 93 – Réaction de modification de l'agent de couplage commercial.

La réaction consiste en l'attaque du doublet libre porté par l'azote de l'amide du caprolactame sur le carbone de la fonction isocyanate. Il s'en suit une déprotonation/protonation pour aboutir à la formation de la liaison carboxamide et à l'apparition de la fonction uréthane. La forme finale est la plus stable car c'est celle qui possède le plus de forme isomérique.

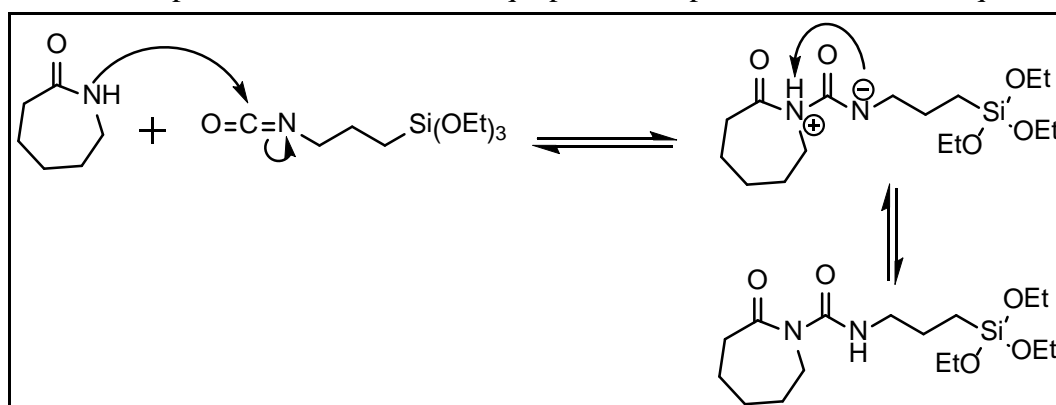


Figure 94 – Mécanisme supposé de la réaction de modification de l'agent de couplage commercial.

➤ Mode Opérateur :

Dans un ballon de 500mL, on dissout 20g (0,176 mol) d'é-caprolactame dans 200mL de cyclohexane. On introduit à la seringue environ 44g (0,178mol) de 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane. Le silane est en très léger excès, pour qu'il puisse être consommé par les traces d'eau sans influencer la stœchiométrie de la réaction. On chauffe au reflux à 75°C pendant 24h. On évapore ensuite le cyclohexane à l'aide d'un rotavapeur. Le produit final est translucide et liquide. Pour être rigoureux, on pourrait purifier le produit avec une colonne de chromatographie.

VI.1.2 Analyse du produit obtenu :

Ce produit a été caractérisé et analysé par FTIR en mode ATR, par résonance magnétique nucléaire.

➤ Infra rouge en mode ATR:

Nous avons analysé le 3-isocyanatopropyltriéthosilane seul, le caprolactame seul et ensuite le produit obtenu, pour pouvoir comparer les spectres. La **Figure 95** représente la comparaison des spectres des différentes molécules.

On observe clairement la disparition du pic à 2272 cm^{-1} caractéristique de la fonction isocyanate sur le produit obtenu (silane modifié CL). On constate de plus la transformation du pic large à 1663 cm^{-1} , correspondant au carbonyle du caprolactame en deux pics plus fins, l'un à 1704 cm^{-1} correspondant au carbonyle endocyclique, l'autre à 1655 cm^{-1} correspondant au deuxième carbonyle exocyclique. On observe également une bande large entre vers 3218 cm^{-1} dans le caprolactame. On la retrouve vers 3271 cm^{-1} dans le produit obtenu. Elle est caractéristique de la liaison N-H d'un amide substitué. Les massifs de pics vers $1400\text{-}1500$ correspondent aux liaisons CH_2 .

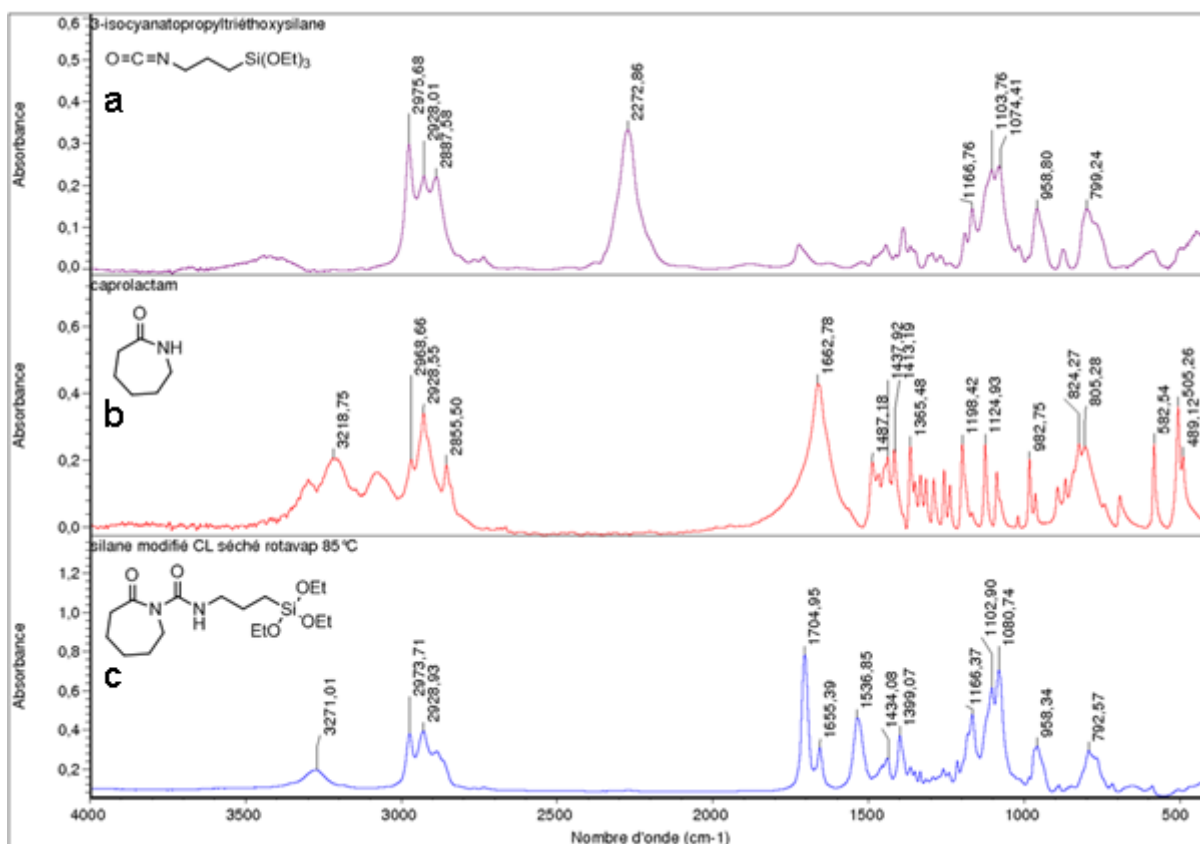
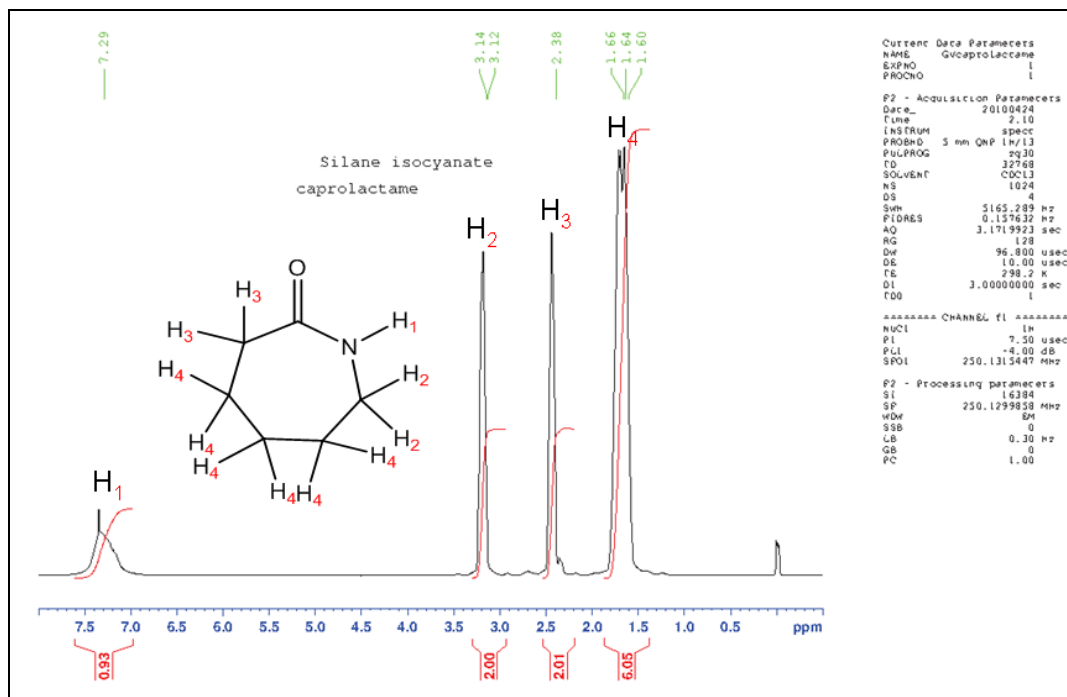


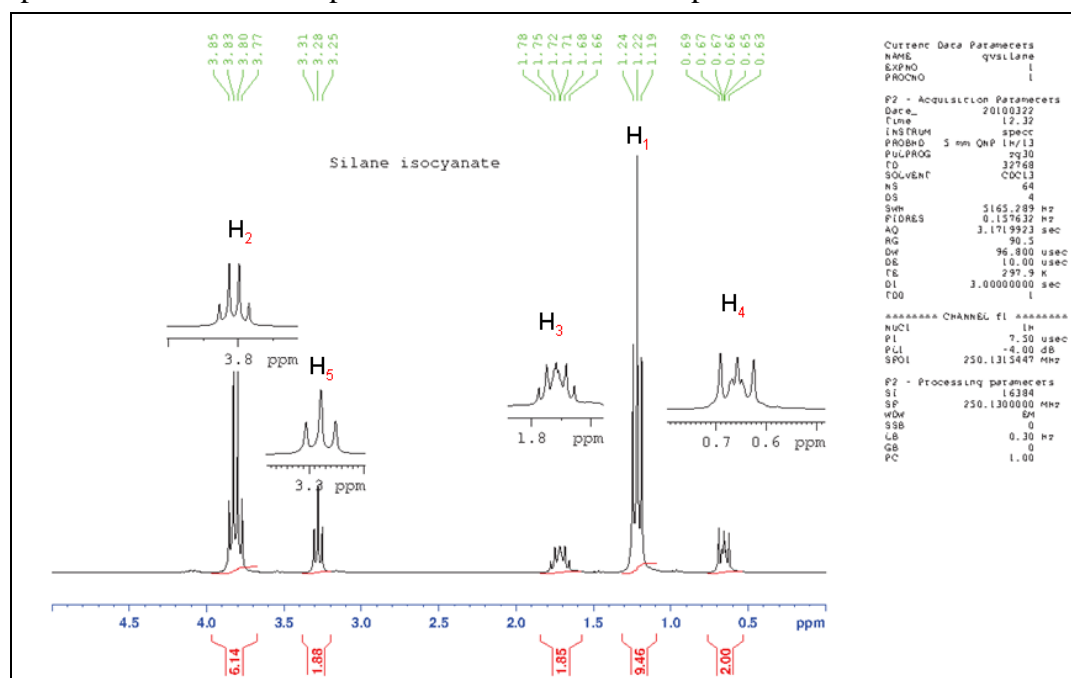
Figure 95 – Spectres d'absorption : (a) silane initial, (b) caprolactame et (c) agent de couplage synthétisé.

➤ Analyse par RMN ^1H :Figure 96 – Spectre RMN ^1H du caprolactame dans CDCl_3 .

^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3 , δ) :

7,10-7,45 (1H, br. s, NH^1), 3,20 (2H, t, CH_2^2), 2,45 (2H, t, CH_2^3), 1,70 (6H, dd, 3CH_2^4)

La Figure 96 présente le spectre RMN ^1H du caprolactame, l'attribution des pics correspondants aux différents protons est relativement simple.

Figure 97 – Spectre RMN ^1H du 3-isocyanatopropyltriéthosilane (silane initial) dans CDCl_3 .

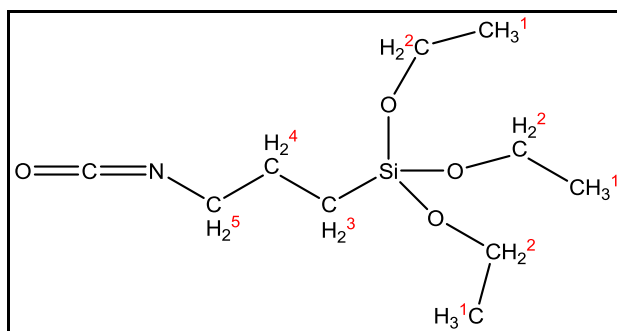


Figure 98 – Attribution des protons du 3-isocyanatopropyltriéthosilane en RMN ^1H .

^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3 , δ) :

3,80 (6H, q, 3CH_2^2), 3,25 (2H, t, CH_2^5), 1,60-1,75 (2H, m, CH_2^3),
1,25 (9H, m, 3CH_3^1), 0,65 (2H, t.t., CH_2^4)

La Figure 97 présente le spectre RMN ^1H du 3-isocyanatopropyltriéthosilane. La Figure 98 rend compte de l'attribution des pics du spectre aux protons de la molécule.

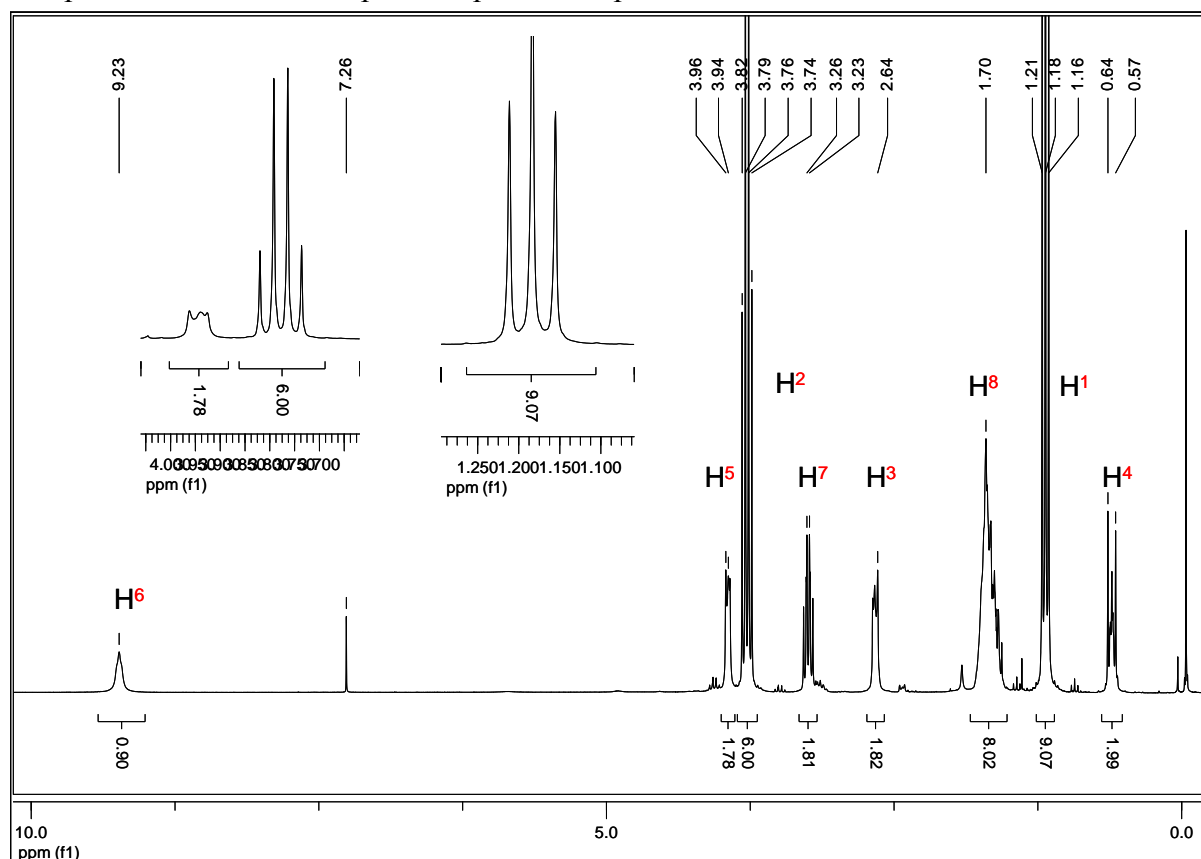


Figure 99 – Spectre RMN ^1H du silane synthétisé dans MeOD.

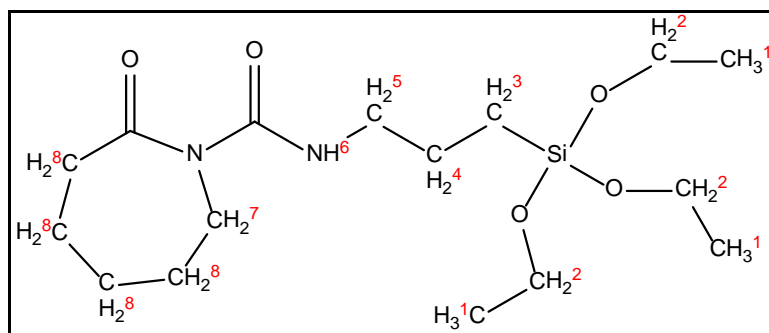


Figure 100 – Attribution des protons du silane modifié en RMN ^1H .

^1H -RMN (250 MHz, MeOD, δ) :

9,23 (1H, s, NH^6), 3,95 (2H, m, CH_2^5), 3,79 (6H, q, 3CH_2^2), 3,24 (2H, q, CH_2^7), 2,64 (2H, m, CH_2^3), 1,70 (8H, m, 4CH_2^8), 1,18 (9H, t, 3CH_3^1), 0,60 (2H, t.t., CH_2^4)

La Figure 99 présente le spectre RMN ^1H de la molécule synthétisée. Il s'agit du 2-oxo-*N*-(3-(triéthoxysilyl)propyl)azepane-1-carboxamide. On l'appellera pour simplifier « silane modifié ». La Figure 100 rend compte de l'attribution des pics du spectre aux protons de cette molécule. Cette attribution fut plus délicate à réaliser et notamment pour les protons du cycle.

➤ Analyse par RMN ^{13}C :

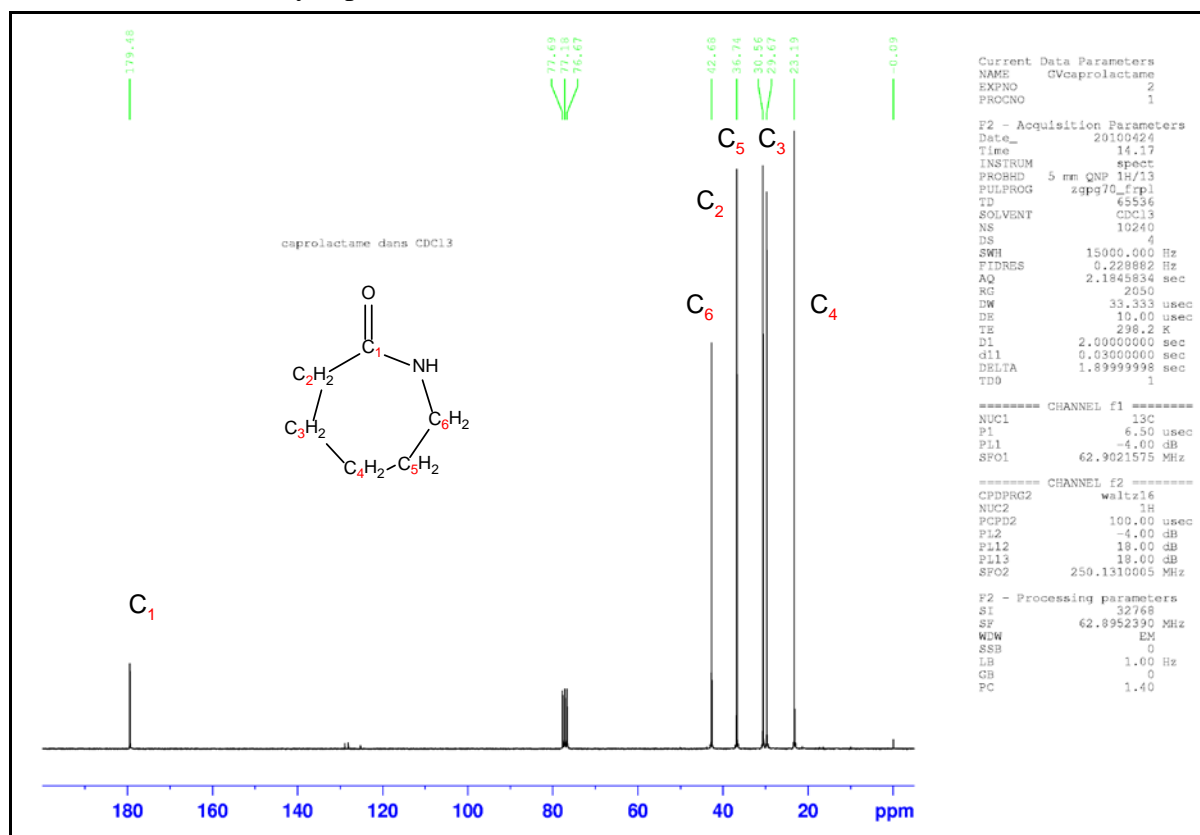


Figure 101 – Spectre RMN ^{13}C du caprolactame dans CDCl_3 .

^{13}C -RMN (250 MHz, CDCl_3 , δ) :

179,48 (C_1), 42,68 (C_6), 36,74 (C_2), 30,56 (C_5), 29,76 (C_3), 23,19 (C_4).ppm

La Figure 101 présente le spectre RMN ^{13}C du caprolactame. L'attribution des pics du spectre aux carbones de la molécule fut assez simple.

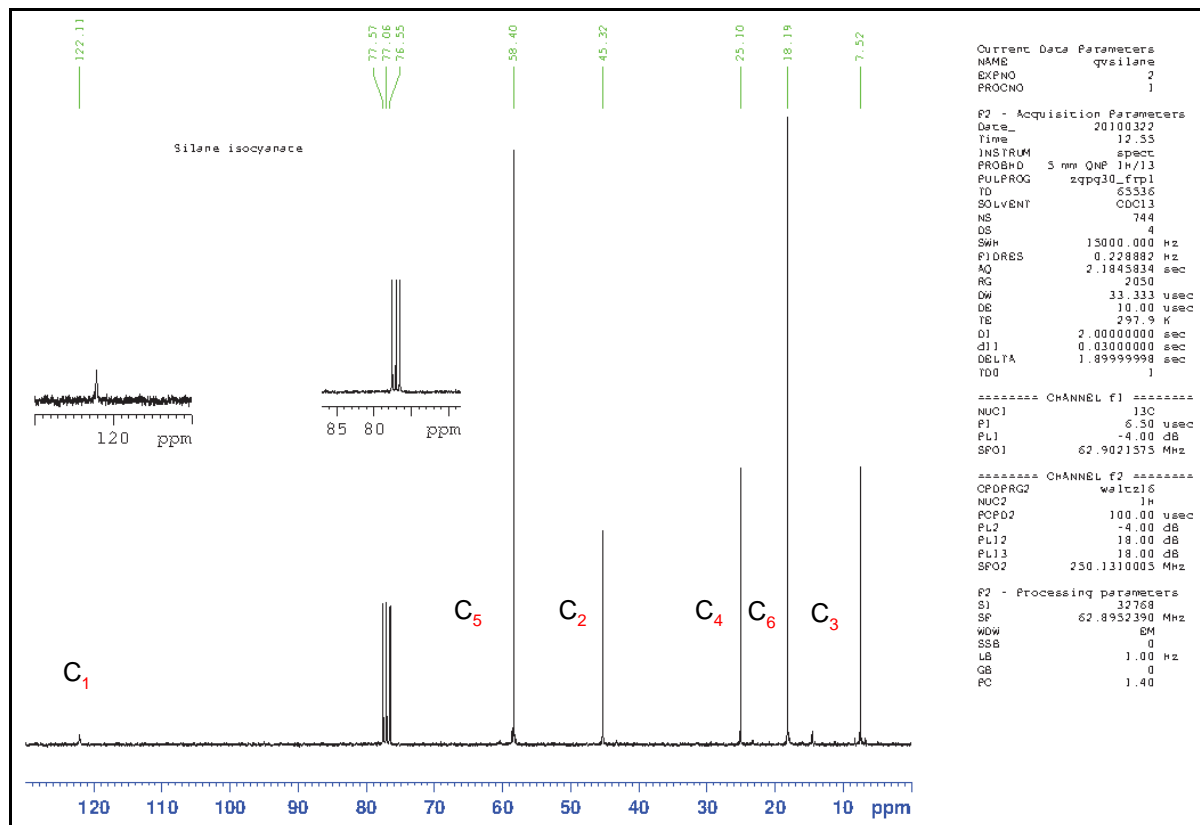


Figure 102 – Spectre RMN ^{13}C du 3-isocyanatopropyltriéthosilane dans CDCl_3 .

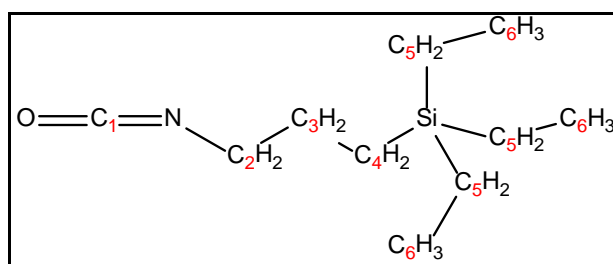


Figure 103 – Attribution des carbones du 3-isocyanatopropyltriéthosilane en RMN ^{13}C .

^{13}C -RMN (250 MHz, CDCl_3 , δ) :

122,11 (C_1), 58,40 (3C_5), 45,32 (C_2), 25,10 (C_4), 18,19 (3C_6), 7,52 (C_3).ppm

La Figure 102 présente le spectre RMN ^{13}C du 3-isocyanatopropyltriéthosilane. La Figure 103 rend compte de l'attribution des pics du spectre aux carbones de la molécule ; cette attribution fut relativement simple à effectuer.

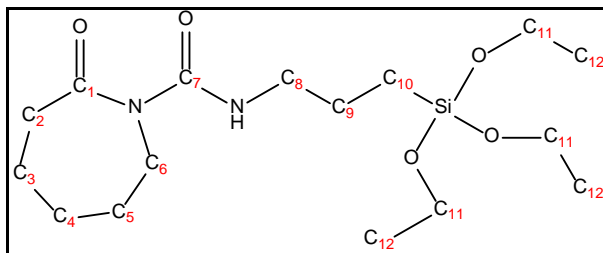


Figure 104 – Attribution des carbones du 2-oxo-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)azepane-1-carboxamide en RMN ^{13}C .

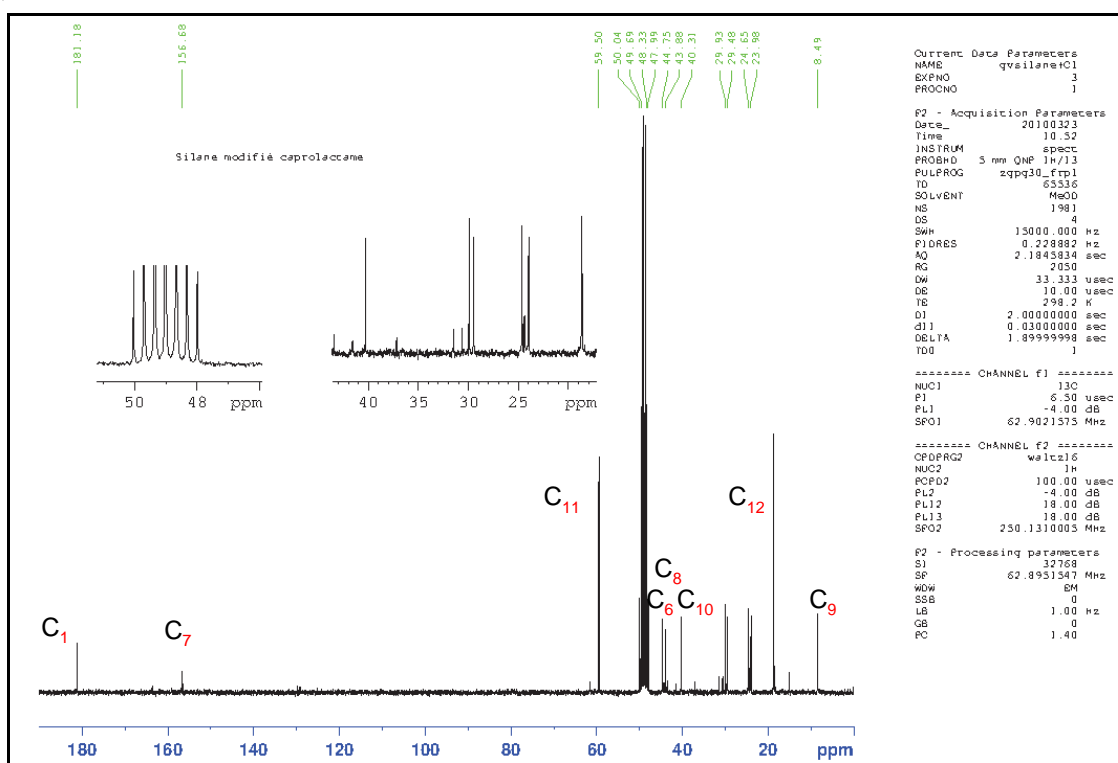


Figure 105 – Spectre RMN ^{13}C du silane modifié dans MeOD.

^{13}C -RMN (250 MHz, MeOD, δ) :

181,13 (C_1), 136,68 (C_7), 59,50 (3 C_{11}), 44,75 (C_6), 43,68 (C_8), 40,31 (C_{10}), 29,93, 29,480, 24,65, 19,30 (3 C_{12}) 9,49. (C_9) ppm

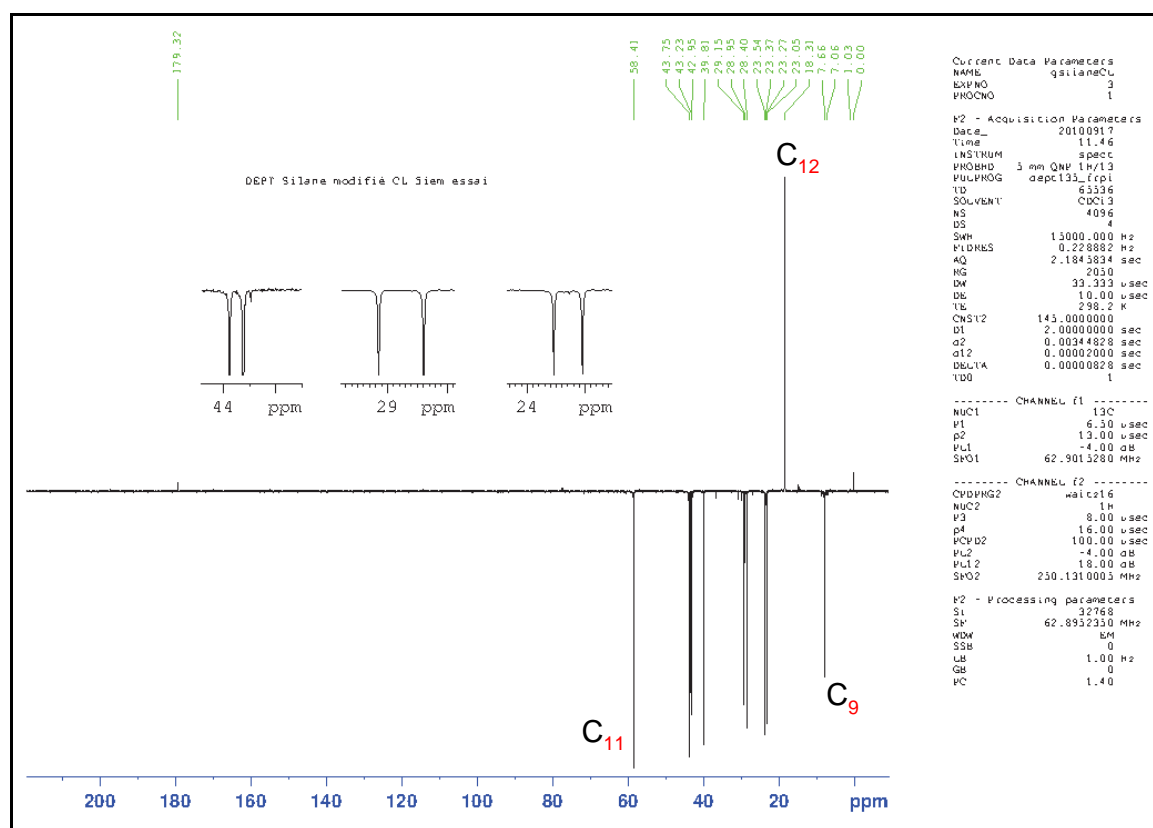


Figure 106 – Spectre DEPT-135 en RMN ^{13}C du silane modifié dans CDCl_3 .

^{13}C -RMN DEPT (250 MHz, CDCl_3 , δ) :

59,41 (3 C_{11}), 43,75 (C_6), 43,23 (C_8), 39,81 (C_{10}), 28,95, 23,54, 23,27, 18,31 (3 C_{12}), 7,56. (C_9) ppm

La Figure 105 présente le spectre RMN ^{13}C du silane modifié. La Figure 104 rend compte de l'attribution des pics du spectre aux carbones de cette molécule. Cette attribution n'étant pas triviale, nous avons dû effectuer une séquence DEPT-135 (Figure 106) pour différencier les CH_3 des CH_2 et éliminer les deux carbones quaternaires. Malgré cela, l'attribution reste incomplète. Pour la compléter, il aurait fallu faire de la RMN HetCor (Heteronuclear shift Correlation) ou même une séquence COSY (CORrelated SpectroscopY) en RMN ^1H pour voir les corrélations entre protons. Cela dit, la RMN ^{13}C avait été réalisée pour confirmer les résultats de la RMN ^1H .

Tous ces spectres et leurs interprétations viennent confirmer la synthèse de la molécule de 2-oxo-N-(3-(triéthoxysilyl)propyl)azepane-1-carboxamide qu'on appelle « silane modifié » pour simplifier. Dans un souci de rigueur, il faudrait purifier par chromatographie sur colonne le produit obtenu ; la réaction étant totale et l'excès de silane de départ étant très faible, nous considérerons ce produit comme pur.

VI.2 Greffage du silane modifié sur la fibre de verre :

Pour nettoyer le tissu de verre, on le pyrolyse à 600°C pendant 12h, on le rince à l'eau distillée puis on le place de nouveau dans le four à pyrolyse à 600°C pendant 12h, pour être sûr de détruire tous les traitements chimiques. A la sortie du four, on place ce tissu dans de l'eau distillée pendant une heure afin de saturer en fonction hydroxyle (-OH) la surface du verre. On introduit le tissu dans un ballon de taille adaptée, on introduit ensuite environ 10% en masse de la molécule synthétisée. Enfin, on verse le solvant. On a choisi le toluène d'usage courant car c'est le solvant utilisé pour la synthèse du silane et, de plus, il solubilise bien le silane modifié et permet l'hydrolyse, la condensation du silane, car il contient de l'eau. On porte le mélange à reflux à 110°C pendant 4 à 5 jours. Pour vérifier si le greffage s'est effectué, on utilise deux des techniques décrites et citées précédemment : l'ATR et l'ATG.

Afin de confirmer le greffage du silane modifié sur le tissu, nous avons réalisé des mesures d'infra rouge en mode ATR (Réflexion Total Atténuée). Pour valider cette technique, nous avons préalablement effectué des mesures sur le tissu JM qui possède un greffage. Nous avons donc réalisé des mesures sur le tissu natif et après pyrolyse, pour observer la disparition ou l'apparition de bandes. La

Figure 107 représente les spectres infrarouge du tissu JM avant et après pyrolyse puis rinçage. Nous pouvons observer sur le spectre du tissu JM natif, un pic fin à 1697 cm^{-1} , ce pic correspond au carbonyle de la molécule greffée sur le tissu JM. Nous notons également la présence de deux pics à 2924 et 2851 cm^{-1} qui correspondent aux CH_2 de cette même molécule. La bande à 1530 cm^{-1} correspond au -NH des amides. Sur le spectre du tissu JM pyrolysé, on voit une disparition de ces bandes fines pour donner des massifs de faibles hauteurs et assez larges. On observe un massif large vers les 3400 cm^{-1} correspondant aux hydroxyles, qui sont en partie liés au rinçage et à l'absorption d'eau par le tissu.

La technique ATR semble donc permettre de confirmer ou d'infirmer le greffage d'un silane sur une fibre. La **Figure 108** rassemble les spectres ATR du tissu natif, des différentes molécules impliquées, du solvant et du tissu sur lequel le silane est supposé greffer l'ensemble de ces spectres. On y trouve le spectre du tissu (ici tissu PA pyrolysé dans les mêmes conditions que celle utilisées pour le tissu JM). Ensuite, le spectre du toluène. En effet, ce solvant utilisé pour la synthèse et le greffage avait des chances de venir parasiter les spectres, car nous n'avons pas voulu sécher drastiquement le tissu après greffage ni le silane modifié, pour éviter toute dégradation. Vient ensuite le spectre du 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane utilisé pour la synthèse du silane modifié. Ce spectre est caractéristique à cause de la bande à 2250 cm^{-1} des isocyanates, bande qui disparaît quasi totalement dans le spectre du silane modifié. Sur ce spectre, on observe une bande à 1650 cm^{-1} caractéristique du carbonyle porté par le cycle issu du caprolactame, qui a réagi sur le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane afin de former le 2-oxo-N-(3-(triéthoxysilyl)propyl)azépane-1-carboxamide. On retrouve cette bande

sur le spectre du tissu après greffage, ce qui démontre la présence de cette molécule sur le tissu.

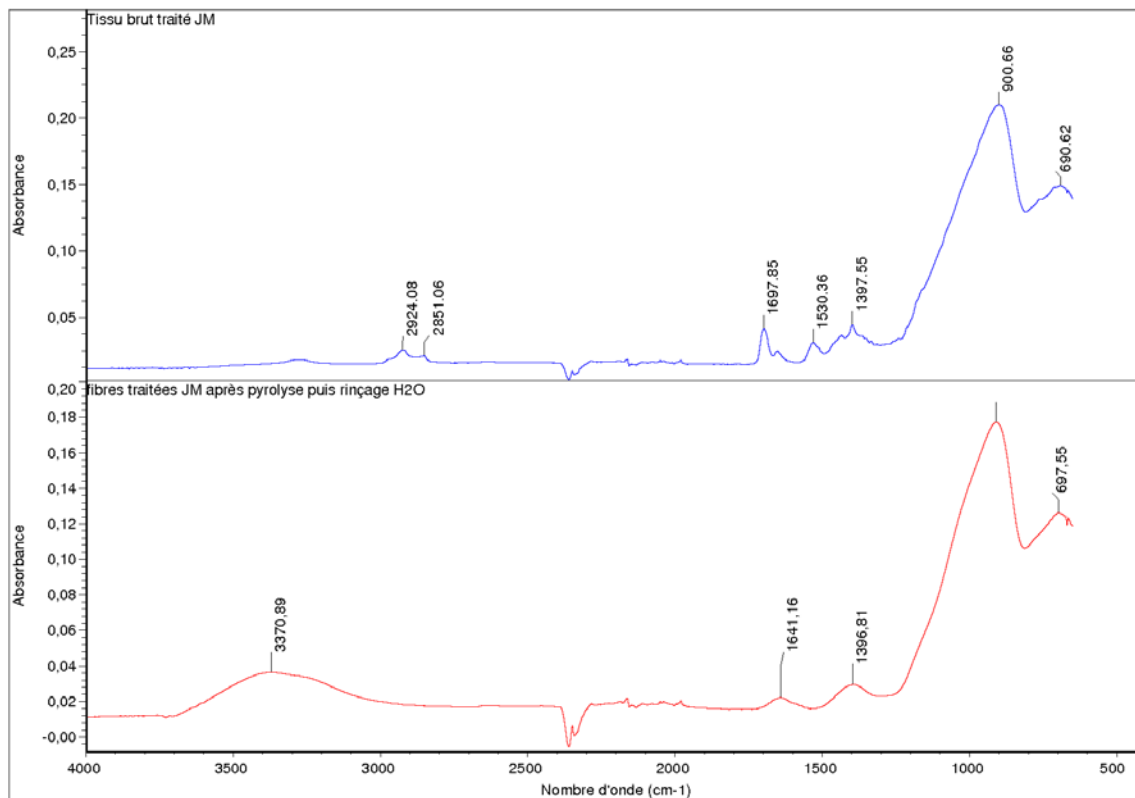


Figure 107 – Spectre Infra rouge en mode ATR comparant le tissu JM avant et après pyrolyse.

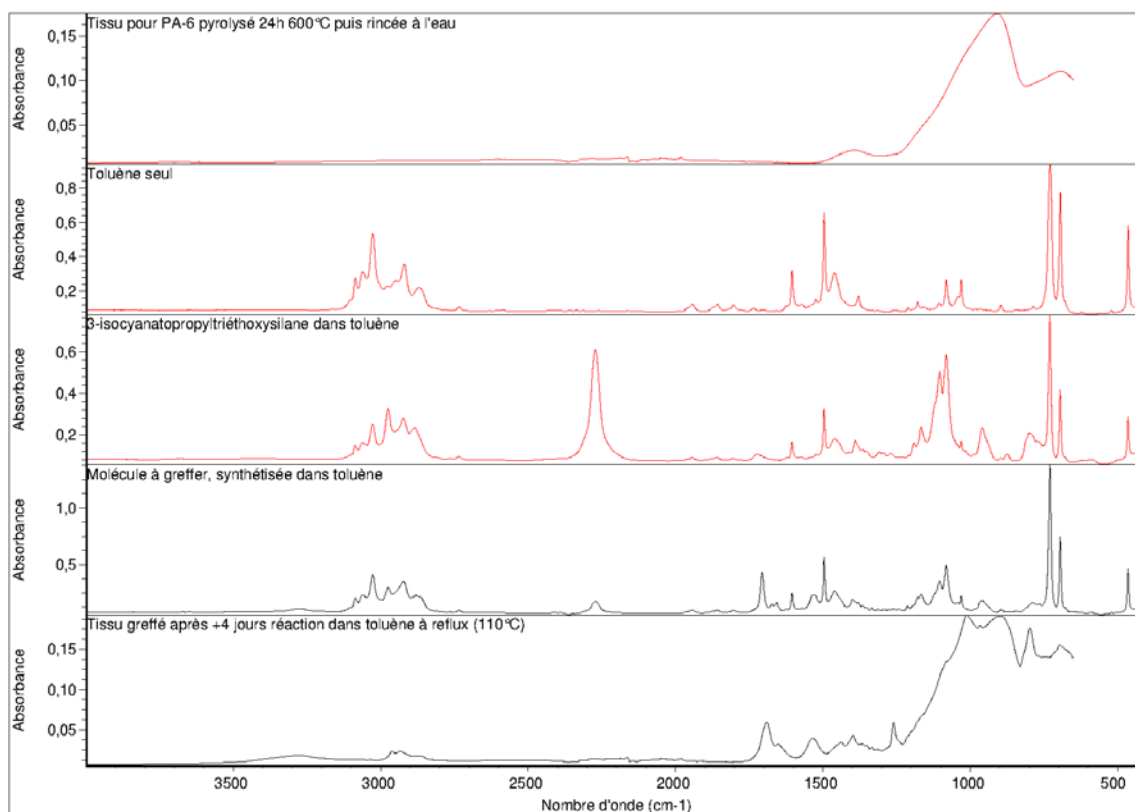


Figure 108 – Spectre Infra rouge des différents réactifs utilisés et du tissu greffé.

La présence du silane modifié étant certaine, grâce aux mesures d'infra rouge, il nous a fallu savoir s'il était greffé chimiquement ou juste physisorbé par le tissu. Pour ce faire, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique. En effet, cette technique est utilisée dans de nombreux travaux similaires, sur le greffage de silanes [90, 137-143]

Sur la **Figure 109**, qui compare les thermogrammes des produits de départ et du tissu greffé, on observe deux pertes de masse majoritaires sur le tissu greffé. La première se situe entre 150°C et 225°C. Elle pourrait correspondre à la dégradation du silane modifié qui serait physisorbé. Cette affirmation est corroborée par le thermogramme représentant la dégradation de la molécule synthétisée seule qui s'effectue entre 100°C et 220°C. Cette dégradation est totale à 250°C (annexe 3). La deuxième perte de masse se situe entre 220°C et 350°C. On pourrait l'attribuer à la dégradation du silane modifié chimisorbé ou greffé. Le thermogramme du tissu ensimé PA vient confirmer cette hypothèse, car on observe une perte de masse imputable à la dégradation de l'ensimage dans la même gamme de température.

Les ~1,7% en masse représente une quantité très importante qui laisse penser qu'on a une présence d'oligomères de silane greffés sur la surface des fibres.

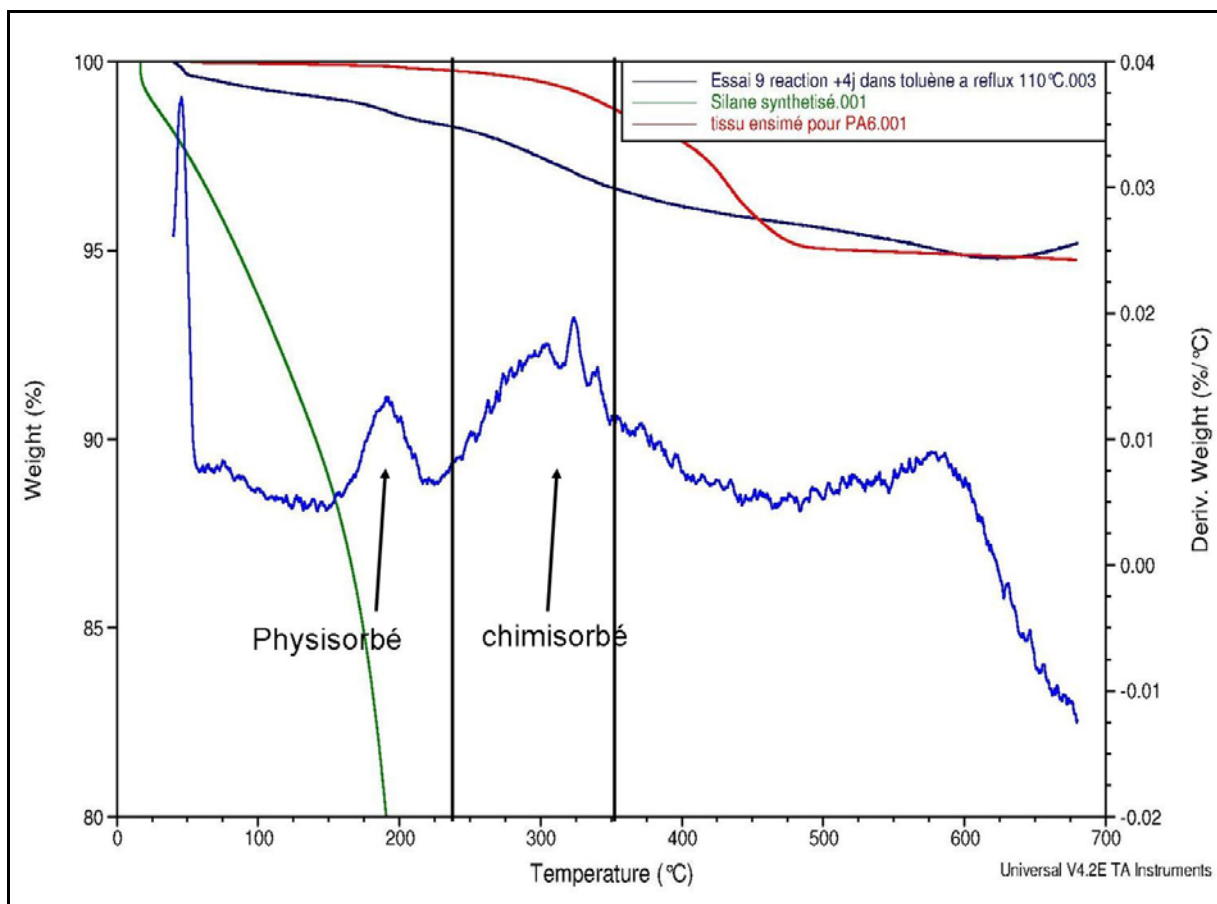


Figure 109 – Thermogrammes comparatif du silane modifié, du tissu de départ (avant pyrolyse) et du tissu greffé (sans balayage d'air ni d'azote pour ne pas perturber les mesures).

VI.3 Vérification de l'activité du greffage :

Le but de ce greffage est d'amorcer la polymérisation depuis les fibres, de créer des liaisons covalentes entre les fibres et la matrice PA-6 et de ne pas utiliser l'activateur (Acétylcaprolactame) dans le mélange injecté. Afin de vérifier si le dérivé d'acétylcaprolactame greffé sur la fibre était capable d'activer la polymérisation de l' ϵ -caprolactame, nous nous sommes placé dans les mêmes conditions que nos synthèses en laboratoire (145°C, formulation P9 : CL : 98,24% et BMM : 0,78% molaire) mais sans ajouter d'activateur (ACL), celui greffé sur le verre devant jouer ce rôle. Au bout de quelques minutes (~5-6), un solide blanc s'est formé sur le tissu. Après analyses (non présentées ici) de ce solide blanc pour vérifier qu'il s'agissait bien du PA-6, nous l'avons dissout dans l'acide formique pur. Deux dissolutions (de 24 heures) et rinçages (à l'eau distillée) successifs ont été réalisés afin de retirer tous le PA-6 non accroché sur le tissu. Un séchage a ensuite été effectué. Le produit restant, mélange de tissu et de PA-6 (**Figure 111**), a été analysé par ATR et le spectre obtenu (**Figure 110**) a été attribué en s'appuyant sur les travaux d'Araujo [111]. La présence des bandes caractéristiques du PA-6 a démontré que du PA-6 restait encore sur le tissu. Ces bandes sont les suivantes : 1540 cm^{-1} correspondant au -NH des amides, ~1630 cm^{-1} correspondant au -C=O des amides, ~2850 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} correspondant aux -CH₂ et 3290 cm^{-1} qui correspond à la première harmonique du -NH des amides.

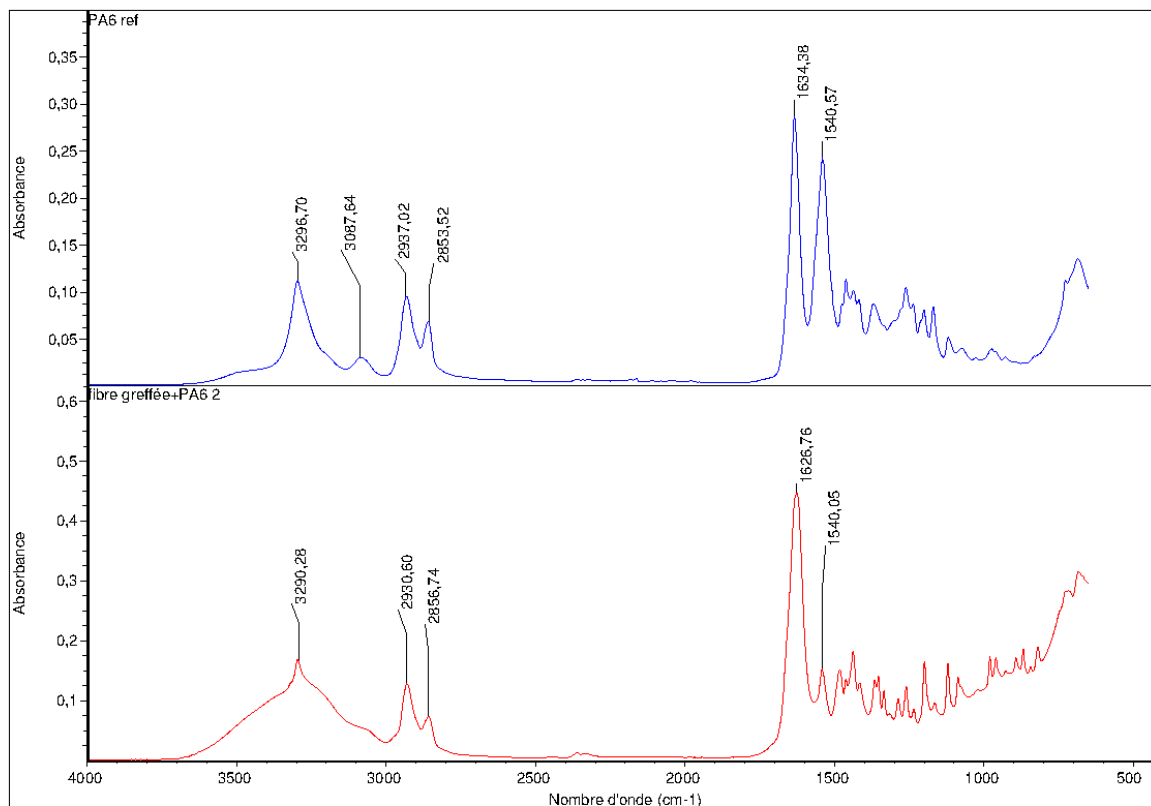


Figure 110 – Spectres infra rouge du PA-6 seul et du tissu greffé après réaction et rinçages.



Figure 111 – Photo du bécher contenant le tissu après dissolution et rinçage successifs.

Afin de confirmer le greffage covalent de ce PA-6 sur le tissu, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique. La Figure 112 présente les thermogrammes d'un PA-6 synth s  dans les conditions de laboratoire classiques (formulation P9   145 C) et du tissu sur lequel on suppose le greffage covalent du PA-6.

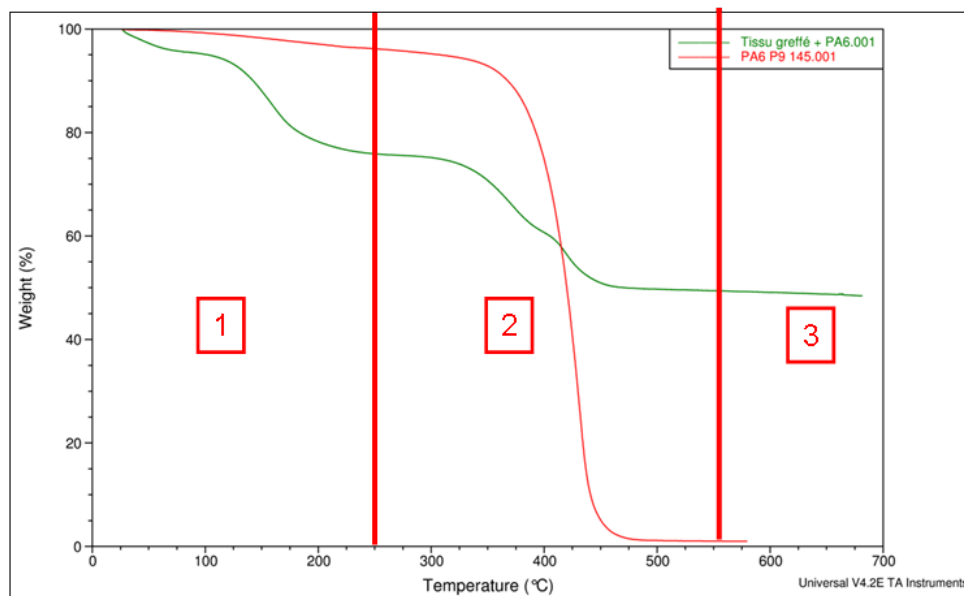


Figure 112 – Thermogramme comparatif d'un PA-6 pur et du tissu greffé après réaction et rinçages.

On peut distinguer trois parties sur la courbe représentant la perte de masse en fonction de la température. La première est comprise entre la température ambiante et 250 C, elle pourrait correspondre aux pertes d'eau, d'acide formique ($T_{ b} \sim 101^\circ\text{C}$) et de caprolactame résiduel. La deuxième partie est comprise entre 250 C et 500 C. On l'attribue à la dégradation de la molécule greffée ainsi qu'aux chaines de PA-6. Pour être rigoureux, il aurait fallu cliver

sélectivement les liaisons covalentes entre la fibre de verre et le PA-6 ou dissoudre la fibre de verre. Casser la liaison Si-CH₂ ou Si-O- ou dissoudre la fibre de verre n'est effectivement pas si trivial. On peut utiliser, pour cela, un acide halogéné tel que l'acide fluoridrique (HF), mais outre les conditions de sécurité, nous ne sommes pas sûr qu'il ne détruirait pas des liaisons dans le PA-6.

VI.4 Conclusion :

A la suite de ces expériences, nous pouvons dire que nous avons réussi à produire une molécule qui, greffée sur le tissu, permet d'activer la polymérisation. Cependant, pour compléter cette étude, il serait nécessaire d'étudier les masses molaires du PA-6 lié aux fibres. Pour cela, il nous faudrait trouver une méthode pour cliver les liaisons covalentes du silane de manière sélective. De plus, il faudrait pouvoir greffer des quantités plus importantes de tissu afin de le tester en condition procédé et produire des pièces dont nous pourrions comparer les propriétés.

Conclusion générale et Perspectives :

Inspirée par les travaux décrits dans la littérature traitant de la chimie du PA-6 et du procédé RTM, la mise en œuvre par procédé réactif de pièces composites à matrice thermoplastique a été réalisée. Ainsi, une chimie a été choisie et adaptée aux conditions spécifiques des procédés réactifs ; un procédé dérivé du RTM a été optimisé et des pièces composites de bonnes propriétés mécaniques et d'aspect ont été obtenues.

Une chimie PA-6 basée sur l'ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactame a été choisie et s'est révélée être moins sensible aux conditions extérieures (humidité, présence d'impuretés,...) que celle décrite classiquement dans la littérature, ce qui a permis d'obtenir des polyamide-6 par voie anionique dans des conditions non restrictives. Ces polyamides présentent des propriétés physico-chimiques et mécaniques proches de celles des polyamides commerciaux obtenus par polycondensation. De plus, nous avons montré que les temps de polymérisation pouvaient être modulés pour s'adapter au temps de cycle du procédé, qui dépend notamment des conditions d'imprégnation et de la taille des pièces à produire. Enfin, ces temps sont compatibles avec les cadences exigées par un procédé industriellement viable.

Un procédé RTM pilote a également été mis au point : une machine a été conçue et assemblée pour ce projet et optimisée tout au long de ce travail. Des améliorations majeures ont ainsi pu être apportées, notamment en ce qui concerne l'optimisation du remplissage du moule et de la qualité d'aspect de surface des pièces obtenues. L'importance et la pertinence de ces modifications ont été validées par le suivi-vidéo d'une injection. Celui-ci a permis également de collecter des renseignements importants sur la forme du front d'avancement du système liquide ainsi que sur les temps de réaction et de cristallisation au sein du moule. En complément, l'instrumentation de l'outillage par diélectrométrie a permis le suivi in-situ des différentes étapes de la réaction (croissance des chaînes, cristallisation,...). Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux décrits dans la littérature.

Avec cet équipement pilote, des pièces composites ont été fabriquées. La qualité d'aspect des pièces est très satisfaisante et les propriétés mécaniques sont comparables à celles des produits commerciaux. Le PA-6 constitutif de la matrice du composite présente des caractéristiques physicochimiques proches de celles du PA-6 obtenu au laboratoire, ce qui démontre que le changement d'échelle de production de ce polyamide n'affectait pas ses propriétés. De plus, il a été montré que la nature de l'ensimage des tissus de renfort influençait peu la polymérisation.

Enfin, un ensimage réactif susceptible d'offrir une accroche covalente entre la matrice du composite et la fibre de renfort a été conçu. Un meilleur transfert des contraintes de la matrice vers le renfort est ainsi attendu. Cet ensimage jouant aussi le rôle d'activateur de la

polymérisation, il ne sera plus nécessaire d'ajouter l'activateur dans l'un des pots de transfert. Ceci permettra de simplifier l'étape d'injection qui pourra se faire en mono-composant.

Ce travail est bien entendu un premier « pas » et il reste encore énormément à faire pour le compléter.

Du point de vue de la chimie, une meilleure compréhension du lien entre la compétition polymérisation/cristallisation et les propriétés finales du matériau (masse molaire, conversion) est indispensable. Le couplage de plusieurs techniques (rhéologique, diélectrique, thermique...) pourrait permettre d'y répondre.

Le procédé devra être, quant à lui, amélioré, pour se rapprocher des contraintes industrielles et le rendre plus reproductible. Le taux de renfort dans le composite doit aussi être optimisé. Cela requiert des investissements, en particulier, dans un moule plus adapté que celui dont nous disposons. En effet, il faudrait un outillage parfaitement étanche, orientable, instrumentalisable et présentant une inertie thermique moins importante avec une régulation thermique complète (chauffe et refroidissement).

Enfin, l'ensimage réactif a été validé en condition de laboratoire, sur quelques grammes de tissu. Il faut à présent le mettre en situation sur pièce composite. Une optimisation des conditions d'ensimage est requise pour s'adapter à ce changement d'échelle.

Références Bibliographie :

- [1] Jouffret F, Madec PJ, Marechal E. Synthèse de polyamide par polycondensation de monoacide alpha-amine-omega-ester. *J Chim Phys.* 1996;**93**:1427-47.
- [2] Mollard G. Polyamide 6-6. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés.* 1997;**J6 515**.
- [3] Jacobsen LL, Harmon Ray W. Analysis and design of melt and solution polycondensation processes. *AIChE Journal.* 1992;**38**:911-25.
- [4] Tai K, Arai Y, Teranishi H, Tagawa T. The kinetics of hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactam. IV. Theoretical aspect of the molecular weight distribution. *Journal of Applied Polymer Science.* 1980;**25**:1789-92.
- [5] Tai K, Tagawa T. The kinetics of hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactam. V. Equilibrium data on cyclic oligomers. *Journal of Applied Polymer Science.* 1982;**27**:2791-6.
- [6] Tai K, Takashi T. The kinetics of hydrolytic polymerization of caprolactam. V. Equilibrium data on cyclic oligomers. *Journal of Applied Polymer Science.* 1982;**27**:2791-6.
- [7] Tai K, Teranishi H, Arai Y, Tagawa T. The kinetics of hydrolytic polymerization of caprolactam. *Journal of Applied Polymer Science.* 1979;**24**:211-24.
- [8] Tai K, Teranishi H, Arai Y, Tagawa T. The kinetics of hydrolytic polymerization of caprolactam. II. Determination of the kinetic and thermodynamic constants by least-squares curve fitting. *Journal of Applied Polymer Science.* 1980;**25**:77-87.
- [9] Kricheldorf HR, Majdi Al M, Scharz G. Cyclic polyamide-6 by thermal polycondensation of caprolactam and aminocaproic acid. *Macromolecules.* 2003;**36**:8648-51.
- [10] Agrawal AK, Gupta DK, Devika K, Manabe T. Effect of diacid stabilizers on kinetics of hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactam in industrial reactors. *Journal of Applied Polymer Science.* 2007;**104**:2065-75.
- [11] Bazarov Y, Tsenin A, Mizerovskii L. Some characteristics of low-temperature hydrolytic polymerization of caprolactam. *Fibre Chemistry.* 1998;**30**:81-4.
- [12] Bernat P, Hladká O, Fismanová M, Roda J, Brozek J. Polymerization of lactams. 98: Influence of water on the non-activated polymerization of [epsilon]-caprolactam. *European Polymer Journal.* 2008;**44**:32-41.
- [13] Champetier G, Sekiguchi H. Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique des lactames. *Journal of Polymer Science.* 1960;**48**:309-19.
- [14] Havlice J, Brozek J, Šáchová M, Nováková V, Roda J. Polymerization of lactams, 92. Non-activated anionic polymerization of l'epsilon-caprolactam initiated with the sodium salt of l'epsilon-caprolactam. *Macromolecular Chemistry and Physics.* 1999;**200**:1200-7.
- [15] Jerome R, Tong J. Recent developments in anionic polymerization. *Current Opinion in Solid State & Materials Science.* 1998;**3**:573-8.
- [16] Penczek S, Cypryk M, Duda A, Kubisa P, Slomkowski S. Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science.* 2007;**32**:247-82.
- [17] Udipi K, Davé RS, Kruse RL, Stebbins LR. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings. *Polymer.* 1997;**38**:927-38.

- [18] Skuratov SM, Yenikolopyan NS, Bonetskaya AK, Voyevodskii VV. The mechanism of polymerization of lactams. *Polymer Science USSR*. 1963;**4**:543-52.
- [19] van Rijswijk K, Bersee HEN, Jager WF, Picken SJ. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006;**37**:949-56.
- [20] Puffr R, Sebenda J. Anionic polymerization of caprolactam--XLIV: Polymerization in the presence of complex-forming metal cations. *European Polymer Journal*. 1972;**8**:1037-44.
- [21] Jaroslav K, Dybal J, Kurková D, Arnoldová P, Prokopová I, Brožůek J. Molecular Structure of the Complex of Hexano-6-lactam with Magnesium Bromide. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2001;**202**:1194-9.
- [22] T. Konomi HT. High-temperature polymerization of ϵ -caprolactam by using as catalyst the Li, Na, or K salts derived from MAIEt₄ or MOAIEt₂.AIEt₃ and monomer. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1969;**7**:2269-80.
- [23] Stea G, Gechele GB. Anionic polymerization of caprolactam. Influence of various initiators. *European Polymer Journal*. 1970;**6**:233-40.
- [24] Hashimoto K. Ring-opening polymerization of lactams. Living anionic polymerization and its applications. *Progress in Polymer Science*. 2000;**25**:1411-62.
- [25] Georges Champetier HS. Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique des lactames. *Journal of Polymer Science*. 1960;**48**:309-19.
- [26] Cimini RA, Sundberg DC. A mechanistic kinetic model for the initiated anionic polymerization of ϵ -caprolactam. *Polymer Engineering & Science*. 1986;**26**:560-8.
- [27] Davé RS, Loos C. Processing of Composites. Carl Hanser Verlag ed. Munich 2000.
- [28] Lin DJ, Ottino JM, Thomas EL. A Kinetic study of the Activated Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam. *Polymer Engineering and Science*. 1985;**25**.
- [29] Davé RS, Kruse RL, Stebbins LR, Udipi K. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 2. Kinetics. *Polymer*. 1997;**38**:939-47.
- [30] Brucato V, Crippa G, Piccarolo S, Titomanlio G. Crystallization of polymer melts under fast cooling. I: Nucleated polyamide 6. *Polymer Engineering & Science*. 1991;**31**:1411-6.
- [31] Davé RS, Kruse RL, Udipi K, Williams DE. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 3. Rheology. *Polymer*. 1997;**38**:949-54.
- [32] Batzer H, Kreibich UT. Influence of water on thermal transitions in natural polymers and synthetic polyamides. *Polymer Bulletin*. 1981;**5**:585-90.
- [33] Dlubek G, Redmann F, Krause-Rehberg R. Humidity-induced plasticization and antiplasticization of polyamide 6: A positron lifetime study of the local free volume. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;**84**:244-55.
- [34] Mohd Ishak ZA, Berry JP. Effect of moisture absorption on the dynamic mechanical properties of short carbon fiber reinforced nylon 6, 6. *Polymer Composites*. 1994;**15**:223-30.
- [35] van Rijswijk K, Bersee HEN, Beukers A, Picken SJ, van Geenen AA. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties. *Polymer Testing*. 2006;**25**:392-404.
- [36] van Rijswijk K, Joncas S, Bersee HEN, Bergsma OK, Beukers A. Sustainable Vacuum-Infused Thermoplastic Composites for MW-Size Wind Turbine Blades--- Preliminary Design and Manufacturing Issues. *Journal of Solar Energy Engineering*. 2005;**127**:570-80.
- [37] van Rijswijk K, Lindstedt S, Vlasveld DPN, Bersee HEN, Beukers A. Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative

- study with melt processed polyamides and nanocomposites. *Polymer Testing*. 2006;**25**:873-87.
- [38] van Rijswijk K, Teuwen JJE, Bersee HEN, Beukers A. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part I: The vacuum infusion process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009;**40**:1-10.
- [39] van Rijswijk K, van Geenen AA, Bersee HEN. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part II: Investigation on interfacial bond formation by short beam shear test. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009;**40**:1033-43.
- [40] Boinot F, Gurliat A. Moulage par injection de résine à basse pression ou procédé RTM. *Techniques de l'Ingénieur Plastiques et composites*. 1991;**AM5**:A.3728.1 - A.12.
- [41] Castro F. Effective mould release for RTM processes. *Reinforced Plastics*. 2006;**50**:30-1.
- [42] Palardy G, Hubert P, Haider M, Lessard L. Optimization of RTM processing parameters for Class A surface finish. *Composites Part B: Engineering*. 2008;**39**:1280-6.
- [43] Jacob A. RTM suits Czech manufacturer. *Reinforced Plastics*. 2007;**51**:22-5.
- [44] Li J, Zhang C, Liang R, Wang B. Statistical characterization and robust design of RTM processes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;**36**:564-80.
- [45] Brouwer WD, van Herpt ECFC, Labordus M. Vacuum injection moulding for large structural applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2003;**34**:551-8.
- [46] Williams C, Summerscales J, Grove S. Resin Infusion under Flexible Tooling (RIFT): a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1996;**27**:517-24.
- [47] Tai K, Tagawa T. Simulation of hydrolytic polymerization of [epsilon]-caprolactam in various reactors. A review on recent advances in reaction engineering of polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1983;**22**:192-206.
- [48] Gong Y, Liu A, Yang G. Polyamide single polymer composites prepared via in situ anionic polymerization of [epsilon]-caprolactam. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010;**41**:1006-11.
- [49] Gong Y, Yang G. All-polyamide composites prepared by resin transfer molding. *Journal of Materials Science*. 2010.
- [50] van Rijswijk K, Joncas S, Bersee HEN. Vacuum-Infused Thermoplastic composites for Offshore Wind turbine Blades. *Communication*
- [51] Teuwen JJE, Gillis JHAM, Bersee HEN. Optimisation of infusion temperature for anionic polyamide-6 composites. *Structural Dynamics, and Materials Conference*. 2008.
- [52] van Rijswijk K, Lindstedt S, Bersee HEN. Reactively processe polyamide-6 structural composites for automotive applications. *Communication of society of plastics engineers automotive division*.
- [53] Berg LF, Elsner P, Henning F, Thoma B. Reactive injection moulding of polyamide-6 - an innovative approach for the production of high performance composite parts. *Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting*. Banff (Canada) 2010.
- [54] Launay A, Marco Y, Maitournam MH, Raoult I, Szymtka F. Cyclic behavior of short glass fiber reinforced polyamide for fatigue life prediction of automotive components. *Procedia Engineering*. 2010;**2**:901-10.

- [55] Nijenhuis K, Addink R, Vegt AK. A study on composites of Nylon-6 with hollow glass microspheres. *Polymer Bulletin*. 1989;**21**:467-74.
- [56] Salehi-Mobarakeh H, Ait-Kadi A, Brisson J. Improvement of mechanical properties of composites through polyamide grafting onto kevlar fibers. *Polymer Engineering & Science*. 1996;**36**:778-85.
- [57] Ularych F, Sova M, Vokrouhlecký J, Turčić B. Empirical relations of the mechanical properties of polyamide 6 reinforced with short glass fibers. *Polymer Composites*. 1993;**14**:229-37.
- [58] Vlasveld DPN, Groenewold J, Bersee HEN, Picken SJ. Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties. *Polymer*. 2005;**46**:12567-76.
- [59] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. Sorption of water in nylon 6-clay hybrid. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993;**49**:1259-64.
- [60] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ε-caprolactam. Hoboken, NJ, ETATS-UNIS: Wiley 1993.
- [61] Pillay S, Vaidya UK, Janowski GM. Effects of moisture and UV exposure on liquid molded carbon fabric reinforced nylon 6 composite laminates. *Composites Science and Technology*. 2009;**69**:839-46.
- [62] Horst J, Spoomaker J. Fatigue fracture mechanisms and fractography of short-glassfibre-reinforced polyamide 6. *Journal of Materials Science*. 1997;**32**:3641-51.
- [63] Sato N, Kurauchi T, Sato S, Kamigaito O. Mechanism of fracture of short glass fibre-reinforced polyamide thermoplastic. *Journal of Materials Science*. 1984;**19**:1145-52.
- [64] Wu S-H, Wang F-Y, Ma C-CM, et al. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fibre reinforced polyamide-6 and polyamide-6 / clay nanocomposites. *Materials Letters*. 2001;**49**:327-33.
- [65] Wu S-H, Wang F-Y, Ma C-CM, et al. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites. *Materials Letters*. 2001;**49**:327-33.
- [66] Adami J. Etude rhéocinétique et diélectrique de systèmes réactifs à base de polyester insaturé (résines UP). Application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM. Lyon: INSA de Lyon (thèse); 2004.
- [67] Alexandros AS, et al. A dielectric sensor for measuring flow in resin transfer moulding. *Measurement Science and Technology*. 2000;**11**:25.
- [68] Danisman M, Tuncol G, Kaynar A, Sozer EM. Monitoring of resin flow in the resin transfer molding (RTM) process using point-voltage sensors. *Composites Science and Technology*. 2007;**67**:367-79.
- [69] Maistros GM, Partridge IK. Monitoring autoclave cure in commercial carbon fibre/epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*. 1998;**29**:245-50.
- [70] Novocontrol. Dielectric spectroscopy of reactive polymer.
- [71] Schwab SD, Levy RL, Glover GG. Sensor system for monitoring impregnation and cure during resin transfer molding. *Polymer Composites*. 1996;**17**:312-6.
- [72] Senturia S, Sheppard N. Dielectric analysis of thermoset cure. In: Dušek K, ed. *Epoxy Resins and Composites IV*: Springer Berlin / Heidelberg 1986:1-47.
- [73] Vlasveld DPN, Parlevliet PP, Bersee HEN, Picken SJ. Fibre-matrix adhesion in glass-fibre reinforced polyamide-6 silicate nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;**36**:1-11.
- [74] Salehi-Mobarakeh H, Brisson J, Ait-Kadi A. Ionic interphase of glass fiber/polyamide 6,6 composites. *Polymer Composites*. 1998;**19**:264-74.

- [75] Ozkoc G, Bayram G, Bayramli E. Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach. *Polymer*. 2004;**45**:8957-66.
- [76] Jenneskens LW, Schuurs HEC, Simons D-J, Willems L. Molecular mechanisms of adhesion promotion by silane coupling agent in glass bead-reinforced polyamide-6 model composites. *Composites*. 1994;**25** No. 7.
- [77] DiBenedetto AT. Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review. *Materials Science and Engineering A*. 2001;**302**:74-82.
- [78] Antonucci JM, Dickens SH, Fowler BO, Xu HHK, McDonough WG. Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites1. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2005;**110**:541-58.
- [79] Salehi-Mobarakeh H, Brisson J, Ait-Kadi A. Interfacial polycondensation of nylon-6,6 at the glass fibre surface and its effect on fibre–matrix adhesion. *Journal of Materials Science*. 1997;**32**:1297-304.
- [80] Gong Y, Yang G. Manufacturing and physical properties of all-polyamide composites. *Journal of Materials Science*. 2009;**44**:4639-44.
- [81] van Rijswijk K, Bersee HEN. Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites - An overview. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;**38**:666-81.
- [82] Socrates G. Infrared Characteric Group Frequencies. second ed. London: Wiley 1997.
- [83] Shan G-F, Yang W, Yang M-b, Xie B-h, Li Z-m, Feng J-m. Effect of crystallinity level on the double yielding behavior of polyamide 6. *Polymer Testing*. 2006;**25**:452-9.
- [84] Zhang C-L, Feng L-F, Hu G-H. Anionic Polymerization of lactams: A Comparative Study on Various Methods of Measuring the Conversion of ϵ -Caprolactam to polyamide-6. *Journal of Applied Polymer Science*.**101**:1972-81.
- [85] Mattiussi A, Gechele GB, Francesconi R. *Journal of Polymer Science*. 1969;**A-2**:411.
- [86] Carvalho De Araújo S, Kawano Y. Near-infrared spectra of polyamide 6, poly(vinyl chloride), and polychlorotrifluoroethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;**85**:199-208.
- [87] Penel Pierron L, Seguela R. Transition de phase induite par déformation dans les polymères à liaisons hydrogène : cas des copolymères éthylène / alcool vinylique et du polyamide 6 = Deformation-induced phase transitions in hydrogen-bonding polymers : ethylene vinyl alcohol copolymers and polyamide 6; 1998.
- [88] Freluche M. Copolymères greffés et matériaux nanostructures à base de poly(méthacrylate de méthyle) et de polyamide-6. Paris: Université Pierre et Marie Curie; 2005.
- [89] Miri V, Persyn O, Depecker C, Stroecks A, Lefebvre J-M. Propriétés thermiques, mécaniques et transitions de phases cristallines dans des mélanges à base de polyamide-6. *Conférence: "Matériaux 2002"* 2002.
- [90] Dean KM, Bateman SA, Simons R. A comparative study of UV active silane-grafted and ion-exchanged organo-clay for application in photocurable urethane acrylate nano- and micro-composites. *Polymer*. 2007;**48**:2231-40.
- [91] Zingraff L, Michaud V, Bourban PE, Månson JAE. Resin transfer moulding of anionically polymerised polyamide 12. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;**36**:1675-86.
- [92] Cassagnau P, Gimenez J, Bounor-Legaré V, Michel A. New rheological developments for reactive processing of poly(ϵ -caprolactone). *Comptes Rendus Chimie*. 2006;**9**:1351-62.

- [93] Al-Rawajfeh AE, Al-Salah HA, AlShamaileh E, Donchev D. Polyamide-based composite membranes: Part 2. Interaction, crystallization and morphology. *Desalination*. 2008;**227**:120-31.
- [94] Kozłowski W. Kinetics of crystallization of polyamide 6 from the glassy state. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 1972;**38**:47-59.
- [95] La Carrubba V, Brucato Stefano Piccarolo V. Influence of "controlled processing conditions" on the solidification of iPP, PET and PA6. *Macromolecular Symposia*. 2002;**180**:43-60.
- [96] Magill JH. Crystallization of polyamides II--Nylon 6 and Nylon 66. *Polymer*. 1965;**6**:367-71.
- [97] Billon N, Haudin JM. A generalization of the classical theories for overall crystallization kinetics. *Annales de chimie*. 1990;**15**:249-74.
- [98] Wilfong DL, Pommerening CA, Gardlund ZG. Separation of polymerization and crystallization processes for nylon-6. *Polymer*. 1992;**33**:3884-8.
- [99] Marelova J, Roda J, Stehliček J. Anionic polymerization of ϵ -Caprolactam in the presence of symmetrically substituted ureas. *European Polymer Journal*. 1999;**35**:145-55.
- [100] Shalaby SW, Reimschuessel HK. Anionic polymerization of ϵ -caprolactam activated with phosphadiazines. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1977;**15**:1349-57.
- [101] Prébé A, Alcouffe P, Cassagnau P, Gérard JF. In situ polymerization of l-Lactide in the presence of fumed silica. *Materials Chemistry and Physics*. 2010;**124**:399-405.
- [102] Ning X, Ishida H. Dynamic mechanical analysis of RIM nylon-6. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1991;**29**:1479-92.
- [103] Chow WS, Mohd Ishak ZA. Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organo-montmorillonite nanocomposites. *eXPRESS Polymer Letters*. 2007;**1**:77-83.
- [104] Dijkstra DJ. Guidelines for rheological characterization of polyamide melts. *Pure Appl Chem*. 2009;**81**:339-49.
- [105] Skrovanek DJ, Howe SE, Painter PC, Coleman MM. Hydrogen bonding in polymers: infrared temperature studies of an amorphous polyamide. *Macromolecules*. 1985;**18**:1676-83.
- [106] Coleman MM, Skrovanek DJ, Howe SE, Painter PC. On the validity of a commonly employed infrared procedure used to determine thermodynamic parameters associated with hydrogen bonding in polymers. *Macromolecules*. 1985;**18**:299-301.
- [107] Leibler L, Rubinstein M, Colby RH. Dynamics of reversible networks. *Macromolecules*. 1991;**24**:4701-7.
- [108] Michael F, Jenekhe RaSA. Site-specific reversible scission of hydrogen bonds in polymers: an investigation of polyamides and their Lewis acid-base complexes by infrared spectroscopy. *Macromolecules*. 1991;**24**:3142-6.
- [109] Coleman MM, Lee KH, Skrovanek DJ, Painter PC. Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane. *Macromolecules*. 1986;**19**:2149-57.
- [110] Coleman MM, Skrovanek DJ, Painter PC. Hydrogen bonding in polymers: III further infrared temperature studies of polyamides. *Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia*. 1986;**5**:21-33.
- [111] De Araújo SC, Kawano Y. Near-infrared spectra of polyamide 6, poly(vinyl chloride), and polychlorotrifluoroethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;**85**:199-208.

- [112] Skrovanek DJ, Painter PC, Coleman MM. Hydrogen bonding in polymers. 2. Infrared temperature studies of nylon 11. *Macromolecules*. 1986;**19**:699-705.
- [113] Wang FC, Feve M, Lam TM, Pascault J-P. FTIR analysis of hydrogen bonding in amorphous linear aromatic polyurethanes. I. Influence of temperature. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1994;**32**:1305-13.
- [114] Wu P, Siesler HW. Two-dimensional correlation analysis of variable-temperature Fourier-transform mid- and near-infrared spectra of polyamide 11. *Journal of Molecular Structure*. 2000;**521**:37-47.
- [115] Wu P, Yang Y, Siesler HW. Two-dimensional near-infrared correlation temperature studies of an amorphous polyamide. *Polymer*. 2001;**42**:10181-6.
- [116] Eloundou JP, Ayina O, Nga HN, et al. Simultaneous kinetic and microdielectric studies of some epoxy-amine systems. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1998;**36**:2911-21.
- [117] Maistros G, Pantelelis N, Boiteux G, et al. Process control through dielectric monitoring. *JEC composites* 2009:69-71.
- [118] Niemczyk TM, Zhang S, Haaland DM. Monitoring Dielectric Thin-Film Production on Product Wafers Using Infrared Emission Spectroscopy. *Appl Spectrosc*. 2001;**55**:1053-9.
- [119] Lambient Technologies TM. Dielectric properties.
- [120] Kranbuehl D, Delos S, Yi E, et al. Dynamic dielectric analysis: Nondestructive material evaluation and cure cycle monitoring. *Polymer Engineering & Science*. 1986;**26**:338-45.
- [121] Bendler JT, Fontanella JJ, Shlesinger MF. A New Vogel-Like Law: Ionic Conductivity, Dielectric Relaxation, and Viscosity near the Glass Transition. *Physical Review Letters*. 2001;**87**:195503.
- [122] Day DR. Effects of stoichiometric mixing ratio on epoxy cure—a dielectric analysis. *Polymer Engineering & Science*. 1986;**26**:362-6.
- [123] Steeman PAM, Maurer FHJ. Dielectric properties of polyamide-4,6. *Polymer*. 1992;**33**:4236-41.
- [124] Pantelelis N, Maistros G, Hakme C. Process monitoring of thermoplastic reactive composite moulding using durable sensors. *SAMPE*. Baltimore 2007.
- [125] Hakmé C, Stevenson I, Maazouz A, Cassagnau P, Boiteux G, Seytre G. In situ monitoring of cyclic butylene terephthalate polymerization by dielectric sensing. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007;**353**:4362-5.
- [126] Kiss L, Karger-Kocsis J. DSC investigations on the alkaline polymerization of caprolactam. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1980;**19**:139-41.
- [127] Chamis C, Sinclair J. Ten-deg off-axis test for shear properties in fiber composites. *Experimental Mechanics*. 1977;**17**:339-46.
- [128] Peeters A, Van Alsenoy C, Bartha F, Bogár F, Zhang ML, Van Doren VE. Ab initio calculation of the Young's modulus of α -polyamides. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2002;**87**:303-10.
- [129] Peeters A, Van Alsenoy C, Bartha F, Bogár F, Zhang ML, Van Doren V. Ab initio investigation of the Young's modulus of polyamide-6. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2003;**91**:32-8.
- [130] O'Regan MDF, Akay, Meenan B. A comparison of Young's modulus predictions in fibre-reinforced-polyamide injection mouldings. *Composites Science and Technology*. 1999;**59**:419-27.
- [131] Rosensaft M, Marom G. Evaluation of bending test methods for composites materials. *ASTM Journal of Composites Technology and Research* 1985;**7**:12-6.

- [132] Cartledge HCY, Baillie CA. Studies of microstructural and mechanical properties of Nylon/Glass composite Part II The effect of microstructures on mechanical and interfacial properties. *Journal of Materials Science*. 1999;**34**:5113-26.
- [133] Bunsell AR. Reinforcing Fibers. *digital Encyclopedia of Applied Physics*: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA 2003.
- [134] Ilschner B, Lees JK, Dhingra AK, McCullough RL. Composite Materials. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2000.
- [135] Bond Laminates. <http://www.bond-laminates.com/en/tepexr-materials.html> (accessed Date 2011).
- [136] Aharoni SM. Hydrogen bond and chain mobility in solution and in the melt. *n-Nylons, their synthesis, structure, and properties*. New York: J. Wiley & Sons 1997:296-312.
- [137] Maitra P, Ding J, Huang H, Wunder SL. Poly(ethylene oxide) Silanated Nanosize Fumed Silica: DSC and TGA Characterization of the Surface. *Langmuir*. 2003;**19**:8994-9004.
- [138] Peditto F. Micro-nano-composites obtenues par polymerisation UV : chimie de l'interface et son rôle sur l'adhésion interfaciale. Lyon: INSA de Lyon (thèse); 2004.
- [139] Barry A, for Gelest Inc. Silane coupling agents. 2006.
- [140] Debnath S, Ranade R, Wunder SL, McCool J, Boberick K, Baran G. Interface effects on mechanical properties of particle-reinforced composites. *Dental Materials*. 2004;**20**:677-86.
- [141] DiBenedetto AT, Huang SJ, Birch D, Gomez J, Lee WC. Reactive coupling of fibers to engineering thermoplastics. *Composite Structures*. 1994;**27**:73-82.
- [142] Feller JF, Grohens Y. Coupling ability of silane grafted poly(propene) at glass fibers/poly(propene) interface. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;**35**:1-10.
- [143] Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Militz H, Mai C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010;**41**:806-19.

ANNEXES :

Annexe 1 : Table Infra Rouge

MID RANGE IR ASSIGNMENTS FOR POLYAMIDE TYPES STUDIED IN THE THESIS

Appendix C gives a table of FTIR spectroscopy peak frequencies in the mid infrared region for the four polyamides studied here. Results from the literature in differing crystallographic environments are provided along with the measured values from photoacoustic experiments on the polyamides with their morphology from formation in ampoules.

C.1 Mid range IR and hydrogen bond interactions

The table presented below is a compilation of assignments from various literature sources along with measured values of peak wavelengths found from ampoule samples of the polyamides and from some quenched samples also measured.

Table C-1 Assignments for polyamide bands **Bold** (99, pp.85-88], **Italic** (48, p. 504]. Normal from ampoule samples and PA66 Gaymans are solution cast FTIR peaks from [122] in cm⁻¹

FTIR Assignment	PA46	PA46 Gaymans	PA46 Meas.	PA6 Amorph.	PA6 α or β	PA6 γ	PA6 Meas.	PA69	PA69 Meas.	PA612	PA612 Meas.
Hydrogen bonded N-H stretch	3305	3300	3304		3290	3290	3302	3302	3302		3300
N-H band	3066	3070	3067		3070	3090	3069	3090	3090		3063
CH ₂ asym stretch	2944	2945	2944		2930	2930	2935	2930	2930		2921
CH ₂ sym stretch	2872	2870	2872		2865	2860	2868	2854	2854		2853
Amide I unassoc					1667	1650	1652		1652		1652
Amide I ordered					1647	1643	1647		1645		1645
Amide I	1652	1638	1652		1642	1642	1636	1636	1636		1634
FTIR Assignment	PA46	PA46 Gaymans	PA46 Meas.	PA6 Amorph.	PA6 α or β	PA6 γ	PA6 Meas.	PA69	PA69 Meas.	PA612	PA612 Meas.
C=O stretch											
Amide II	1540	1540			1545	1562	1559	1558	1558		
C-N stretch + C(O)-N-H bend											
Amide II unassoc.				1560	1540	1560	1541				
									1541		1540
N vic, CH ₂ bend (a)	1476				1476		1476	1471	1471	1474	1474
CH ₂ bend	1464		1459		1464	1463	1463	1466	1466	1467	
CH ₂ bend	1438			<i>1440</i>	1436	1442	1437	1436	1436	1436	1438
CO vic, CH ₂ bend (a)	1418		1419		1417		1418	1420	1419	1419	1419
	1363		1363		1374	1369	1373	1371	1368	1369	1370
Amide III (b)	1279	<i>1260</i>	<i>1281</i>	<i>1281</i>	1265	1269	1266		1277	1276	1277
								1249	1250	1237	1237
						1236	1242			1218	1217
(a)	1201		1200		1199		1201	1194	1196	1188	1188
(b) amorph.				1170	1170	1170	1170	1180	1189	1180	1188
Amorph	1140		1142	1124				1131	1126	1116	1116
						1121	1123	1111	1112		
					1060	1079	1071	1072	1072	1064	1064
			1027		1029	1048	1029	1026	1017	1036	1026
	984		989			1002		988	988	988	987
C-CO stretch α or γ					959	977	968				
C-CO stretch α or γ	944	940	943		930	922	929	940	942	937	938
	906		906					900	899	897	899
FTIR Assignment	PA46	PA46 Gaymans	PA46 Meas.	PA6 Amorph.	PA6 α or β	PA6 γ	PA6 Meas.	PA69	PA69 Meas.	PA612	PA612 Meas.
					834		833	853	842		853
						777		797	799	791	792
CH ₂ wag	733	730	731		731	730	730	727	728	731	730
										720	721
Amide V (b)						712					
N-H out of plane											
Amide V (α & β)	693	690	692		691		691	689	695	690	692
Amide VI (b)						623			627		612
C=O out of plane											
Amide VI (a)	581	575	581		579		579	588	574	582	582
Amide VI amorph				<i>578</i>					574		
	524	520	525		522	521	522	532	535	539	539

Tableau 24 – Table IR du polyamide-6.

Annexe 2 : Fiches de données des produits commerciaux TEPEX® de la société Bond Laminates

❖ Fiche technique du TEPEX® dynalite 104-RG600(x)/47% :



Material Data Sheet					
TEPEX® dynalite 104-RG600(x)/47% Roving Glass – PP Consolidated Composite Laminate					
Property		Method ISO	Units	Longitudinal	Transverse
Material	Reinforcement	Fibres Fabric Area weight Yarn Weight rate	g/m ² tex %	roving glass twill 2/2 600 1200 50	1200 50
	Polymer	Polymer		PP	
	Laminate	Density Fibre content Thickness per layer	g/cm ³ % vol. mm	1,68 47 0,5	
Mechanical	Tensile	Modulus Strength Elongation Poisson's ratio	527-4/5 527-4/5 527-4/5 527-4/5	GPa MPa %	20,5 400 -
	Flexural	Modulus Ultimate stress*	178 178	GPa MPa	17,5 370
	Charpy Impact strength unnotched	23°C -30°C	179/1eU	kJ/m ² kJ/m ²	- -
Thermal	Melting Temperature	per DSC	3146	°C	163
	Glass transition temperature	per DSC	3146	°C	-
	Heat deflection temperature	1,80 MPa	75-1/2	°C	158
	Coefficient of thermal expansion	-30°C to 23°C 23°C to 80°C	ASTM E831	E-6 1/K	- -
Relative temperature Index	20.000 h	IEC 216/1	°C	90	

* 3-Point loading, span-to-depth ratio 16 to 1

These values are for this specific composition only, the characteristics of composites depend on the reinforcement level and the fibre orientation. Non-standard thickness may also alter some or all of these properties. The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as basis of design.

This information corresponds to our current knowledge on subject. It is offered solely to provide possible suggestions for your own experimentations. It is not intended, however, to substitute for any testing you may need to conduct to determine for yourself the suitability of our products for your particular purposes. This information may be subject to revision as new knowledge and experience becomes available. Since we cannot anticipate all variations in actual end-use conditions, Bond-Laminates makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing in this publication is to be considered as a licence to operate under or a recommendation to infringe any patent right. Caution: Do not use this product in medical applications involving permanent implantation in human body.

Version: 07-01-2009

® Bond-Laminates registered trademark



Processing guidelines for TEPEX® Roving Glass – Polypropylene

1. Storage/handling

Storage time: unlimited

The PP resin is not sensitive to moisture. Nevertheless, the material is provided in sealed packages and should be stored before processing in the working area until a temperature equilibrium is reached. The use of dust masks and ventilation whilst cutting, milling, drilling etc. is advised.

2. Heating

Forming temperature: between 190°C and 210°C

Forming temperature depends on the polymer to be used. In general the TEPEX® sheet should be heated ca. 20°C - 40°C above the melting temperature of the polymer. Heating cycles should be short to avoid polymer oxidation (surface colour browning). The preferred heating method is middle wavelength IR-heating. Best results are obtained when heating power is controlled as a function of the sheet temperature. Two sided heating should be applied starting from a material thickness of 1,0 mm. Contact heating is feasible but a release film should be applied. This release film will have to be moulded with the material to prevent distortion of the fabric during peeling of the release film in molten laminate status. Heating in a convection oven leads to excessive oxidation of the surface due to the length of the heat cycle and is therefore not recommended.

3. Sheet transfer

Sheet transportation: max. 2-3 sec.

The sheet should be transferred within seconds. Circulation of cool air in the processing environment reduces the sheet temperature considerably and will lead to

a reduction of fabric formability and wrinkles. Manual transfer is not recommended as it causes fabric distortion and polymer distribution caused by the sticky resin to gloves. For obtaining maximum processing stability an automatic transport of the sheet is recommended.

4. Press forming

*Press speed: > 50 mm/s (1st step)
Closing speed: 5 mm/s (2nd step)*

The recommended closing speed of the press is at least 50 mm/s and should be reduced to approx. 5 mm/s during the last part (10 mm) of the forming. Local clamping forces should be applied to prevent fabric wrinkling during moulding. The clamping forces and arrangements depend on the fabric type, the material thickness and the complexity of the part.

5. Cooling

*Consolidation pressure: 5 bar - 100 bar
Extraction temperature: ≤ 110°C*

The consolidation pressure varies over the surface of a formed part, depending on part geometry and tool material. The tool temperature should both guarantee good formability/flow and stable product extraction. Aluminium and steel can be used from 80°C up to 100°C; product extraction is then possible without any additional cooling cycle. The consolidation time depends on the material thickness, the tool temperature and the tool materials. Recommended for a laminate thickness of 2,0 mm and the aforementioned conditions is a cooling time of about 30 seconds.

When and where to apply TEPEX® Roving Glass – Polypropylene

1. General description

Within the TEPEX® composite laminate, PP is a resin which can be used at temperatures from -10°C up to 90°C constantly. PP is known for its good hardness, stiffness, abrasion resistance and chemical resistance.

2. Application Areas

Typical application environments are within automotive applications, large structural parts.

Bond-Laminates GmbH · Am Patbergischen Dorn 11 · D-59929 Brilon · Germany
Phone: +49(0)2961/96628-0 · Fax: +49(0)2961/96628-80 · www.bond-laminates.com · info@bond-laminates.de

❖ Fiche technique du TEPEX® dynalite 102-RG600(x)/47% :

Material Data Sheet						
TEPEX® dynalite 102-RG600(x)/47% Roving Glass – PA 6 Consolidated Composite Laminate						
Property		Method ISO	Units	Longitudinal	Transverse	
Material	Reinforcement	Fibres Fabric Area weight Yarn Weight rate	g/m ² tex %	1200 50	roving glass twill 600 1200 50	
	Polymer	Polymer			PA 6	
	Laminate	Density Fibre content Thickness per layer	g/cm ³ % vol. mm		1,8 4,7 0,5	
Mechanical	Tensile	Modulus Strength Elongation Poisson's ratio	527-4/5 527-4/5 527-4/5 527-4/5	GPa MPa %	22,4 404 2,2 0,17	21,5 390 2,2 0,17
	Flexural	Modulus Ultimate stress*	178 178	GPa MPa	19,2 620	18,7 585
	Charpy Impact strength unnotched	23°C -30°C	179/1eU	kJ/m ² kJ/m ²	145 -	- -
Thermal	Melting Temperature	per DSC	3146	°C	220	
	Glass transition temperature	per DSC	3146	°C	60	
	Heat deflection temperature	1,80 MPa	75-1/2	°C	215	
Coefficient of thermal expansion	-30°C to 23°C	ASTM E831		E-6 1/K	19	19
	23°C to 80°C				15	15
Relative temperature Index	20.000 h	IEC 216/1		°C	120	

* 3-Point loading, span-to-depth ratio 16 to 1

These values are for this specific composition only, the characteristics of composites depend on the reinforcement level and the fibre orientation. Non-standard thickness may also alter some or all of these properties. The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as basis of design.

This information corresponds to our current knowledge on subject. It is offered solely to provide possible suggestions for your own experiments. It is not intended, however, to substitute for any testing you may need to conduct to determine for yourself the suitability of our products for your particular purposes. This information may be subject to revision as new knowledge and experiences becomes available. Since we cannot anticipate all variations in actual end-use conditions, Bond-Laminates makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing in this publication is to be considered as a license to operate under or a recommendation to infringe any patent right.
Caution: Do not use this product in medical applications involving permanent implantation in human body.

Version: 07-01-2009

© Bond-Laminates registered trademark



Processing guidelines for TEPEX® Roving Glass – Polyamide 6

1. Storage/handling

Storage time: unlimited

Moisture content needs to be limited to prevent delamination due to vaporisation during heating. The material is provided in sealed packages. In order to prevent moisture condensation on the cold sheet surface the sealed packages should be stored in the working area until a temperature equilibrium is reached. The material should be processed within 1 hour after opening of the sealing or the material should be dried prior to processing (overnight, 80°C). The use of dust masks and ventilation whilst cutting, milling, drilling etc. is advised.

2. Heating

Forming temperature: between 240°C and 260°C

Forming temperature depends on the polymer to be used. In general the TEPEX® sheet should be heated ca. 20°C - 40°C above the melting temperature of the polymer. Heating cycles should be short to avoid polymer oxidation (surface colour browning). The preferred heating method is middle wavelength IR-heating. Best results are obtained when heating power is controlled as a function of the sheet temperature. Two sided heating should be applied starting from a material thickness of 1,0 mm. Contact heating is feasible but a release film should be applied. This release film will have to be moulded with the material to prevent distortion of the fabric during peeling of the release film in molten laminate status. Heating in a convection oven leads to excessive oxidation of the surface due to the length of the heat cycle and is therefore not recommended.

3. Sheet transfer

Sheet transportation: max. 2-3 sec.

The sheet should be transferred within seconds.

Circulation of cool air in the processing environment reduces the sheet temperature considerably and will lead to a reduction of fabric formability and wrinkles. Manual transfer is not recommended as it causes fabric distortion and polymer distribution caused by the sticky resin to gloves. For obtaining maximum processing stability an automatic transport of the sheet is recommended.

4. Press forming

Press speed: > 50 mm/s (1st step)

Closing speed: 5 mm/s (2nd step)

The recommended closing speed of the press is at least 50 mm/s and should be reduced to approx. 5 mm/s during the last part (10 mm) of the forming. Local clamping forces should be applied to prevent fabric wrinkling during moulding. The clamping forces and arrangements depend on the fabric type, the material thickness and the complexity of the part.

5. Cooling

Consolidation pressure: 5 bar - 100 bar

Extraction temperature: ≤ 110°C

The consolidation pressure varies over the surface of a formed part, depending on part geometry and tool material. The tool temperature should both guarantee good formability/flow and stable product extraction. Aluminium and steel can be used from 90°C up to 110°C; product extraction is then possible without any additional cooling cycle. The consolidation time depends on the material thickness, the tool temperature and the tool materials. Recommended for a laminate thickness of 2,0 mm and the aforementioned conditions is a cooling time of about 30 seconds.

When and where to apply TEPEX® Roving Glass – Polyamide 6

1. General description

Within the TEPEX® composite laminate, Polyamide 6 is a resin which can be used at temperatures from -30°C up to 120°C constantly. PA 6 is known for its toughness, stiffness, abrasion resistance, heat and chemical resistances. Roving E-Glass fibres have an excellent impact performance. This makes the composite material tough and fatigue resistant while offering excellent mechanical properties.

2. Application Areas

Typical application environments are within automotive applications, large structural parts, bumper systems, structural sporting goods applications, helmet shells.

❖ Fiche technique du TEPEX® dynalite 102-RG600(x)/47% :

Material Data Sheet						
TEPEX® dynalite 102-RGUD600(x)/47% Roving Glass – PA 6 Consolidated Composite Laminate						
Property		Method ISO	Units	Longitudinal	Transverse	
Material	Reinforcement	Fibres Fabric Area weight Yarn Weight rate	g/m ² tex %	roving glass twill 600 1200 80	1200 20	
	Polymer	Polymer		PA 6		
	Laminate	Density Fibre content Thickness per layer	g/cm ³ % vol. mm	1,8 47 0,5		
Mechanical	Tensile	Modulus Strength Elongation Poisson's ratio	527-4/5 527-4/5 527-4/5 527-4/5	GPa MPa % -	30,1 605 2,1 -	12,0 125 1,5 -
	Flexural	Modulus Ultimate stress*	178 178	GPa MPa	26,5 840	11,0 175
	Charpy impact strength unnotched	23°C -30°C	179/1eU	kJ/m ² kJ/m ²	- -	- -
Thermal	Melting Temperature	per DSC	3146	°C	220	
	Glass transition temperature	per DSC	3146	°C	60	
	Heat deflection temperature	1,80 MPa	75-1/2	°C	215	
	Coefficient of thermal expansion	-30°C to 23°C 23°C to 80°C	ASTM E831	E-6 1/K	- -	- -
Relative temperature Index	20.000 h	IEC 216/1		°C	120	

* 3-Point loading, span-to-depth ratio 16 to 1

These values are for this specific composition only, the characteristics of composites depend on the reinforcement level and the fibre orientation. Non-standard thickness may also alter some or all of these properties. The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as basis of design.

This information corresponds to our current knowledge on subject. It is offered solely to provide possible suggestions for your own experiments. It is not intended, however, to substitute for any testing you may need to conduct to determine for yourself the suitability of our products for your particular purposes. This information may be subject to revision as new knowledge and experience becomes available. Since we cannot anticipate all variations in actual end-use conditions, Bond-Laminates makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing in this publication is to be considered as a license to operate under or a recommendation to infringe any patent right. Caution: Do not use this product in medical applications involving permanent implantation in human body.

Version: 07-01-2009

® Bond-Laminates registered trademark



Processing guidelines for TEPEX® Roving Glass – Polyamide 6

1. Storage/handling

Storage time: unlimited

Moisture content needs to be limited to prevent delamination due to vaporisation during heating. The material is provided in sealed packages. In order to prevent moisture condensation on the cold sheet surface the sealed packages should be stored in the working area until a temperature equilibrium is reached. The material should be processed within 1 hour after opening of the sealing or the material should be dried prior to processing (overnight, 80°C). The use of dust masks and ventilation whilst cutting, milling, drilling etc. is advised.

2. Heating

Forming temperature: between 240°C and 260°C

Forming temperature depends on the polymer to be used. In general the TEPEX® sheet should be heated ca. 20°C - 40°C above the melting temperature of the polymer. Heating cycles should be short to avoid polymer oxidation (surface colour browning). The preferred heating method is middle wavelength IR-heating. Best results are obtained when heating power is controlled as a function of the sheet temperature. Two sided heating should be applied starting from a material thickness of 1,0 mm. Contact heating is feasible but a release film should be applied. This release film will have to be moulded with the material to prevent distortion of the fabric during peeling of the release film in molten laminate status. Heating in a convection oven leads to excessive oxidation of the surface due to the length of the heat cycle and is therefore not recommended.

3. Sheet transfer

Sheet transportation: max. 2-3 sec.

The sheet should be transferred within seconds.

Circulation of cool air in the processing environment reduces the sheet temperature considerably and will lead to a reduction of fabric formability and wrinkles. Manual transfer is not recommended as it causes fabric distortion and polymer distribution caused by the sticky resin to gloves. For obtaining maximum processing stability an automatic transport of the sheet is recommended.

4. Press forming

Press speed: > 50 mm/s (1st step)

Closing speed: 5 mm/s (2nd step)

The recommended closing speed of the press is at least 50 mm/s and should be reduced to approx. 5 mm/s during the last part (10 mm) of the forming. Local clamping forces should be applied to prevent fabric wrinkling during moulding. The clamping forces and arrangements depend on the fabric type, the material thickness and the complexity of the part.

5. Cooling

Consolidation pressure: 5 bar - 100 bar

Extraction temperature: ≤ 110°C

The consolidation pressure varies over the surface of a formed part, depending on part geometry and tool material. The tool temperature should both guarantee good formability/flow and stable product extraction. Aluminium and steel can be used from 90°C up to 110°C; product extraction is then possible without any additional cooling cycle. The consolidation time depends on the material thickness, the tool temperature and the tool materials. Recommended for a laminate thickness of 2,0 mm and the aforementioned conditions is a cooling time of about 30 seconds.

When and where to apply TEPEX® Roving Glass – Polyamide 6

1. General description

Within the TEPEX® composite laminate, Polyamide 6 is a resin which can be used at temperatures from -30°C up to 120°C constantly. PA 6 is known for its toughness, stiffness, abrasion resistance, heat and chemical resistances. Roving E-Glass fibres have an excellent impact performance. This makes the composite material tough and fatigue resistant while offering excellent mechanical properties.

2. Application Areas

Typical application environments are within automotive applications, large structural parts, bumper systems, structural sporting goods applications, helmet shells.

Bond-Laminates GmbH · Am Patbergischen Dorn 11 · D-59929 Brilon · Germany
Phone: +49(0)2961/96628-0 · Fax: +49(0)2961/96628-80 · www.bond-laminates.com · Info@bond-laminates.de

❖ Fiche technique du TEPEX® dynalite 201-C200(x)/45% :

Material Data Sheet					
TEPEX® dynalite 201-C200(x)/45% Carbon – PA6.6 Consolidated Composite Laminate					
Property		Method ISO	Units	Longitudinal	Transverse
Material	Reinforcement	Fibres Fabric Area weight Yarn Weight rate	g/m ² tex %	3k 50	carbon twill 2/2 200 3k 50
	Polymer	Polymer			PA66
	Laminate	Density Fibre content Thickness per layer	g/cm ³ % vol. mm		1,43 45 0,25
Mechanical	Tensile	Modulus Strength Elongation Poisson's ratio	527-4/5 527-4/5 527-4/5 527-4/5	GPa MPa %	53,0 785 2,1 0,07
	Flexural	Modulus Ultimate stress*	178 178	GPa MPa	45,5 760
	Charpy Impact strength unnotched	23°C -30°C	179/1eU	kJ/m ² kJ/m ²	110 150
Thermal	Melting Temperature	per DSC	3146	°C	260
	Glass transition temperature	per DSC	3146	°C	70
	Heat deflection temperature	1,80 MPa	75-1/2	°C	255
	Coefficient of thermal expansion	-30°C to 23°C 23°C to 80°C	ASTM E831	E-6 1/K	- -
	Relative temperature Index	20.000 h	IEC 216/1	°C	130

* 3-Point loading, span-to-depth ratio 16 to 1

These values are for this specific composition only, the characteristics of composites depend on the reinforcement level and the fibre orientation. Non-standard thickness may also alter some or all of these properties. The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as basis of design.

This information corresponds to our current knowledge on subject. It is offered solely to provide possible suggestions for your own experimentations. It is not intended, however, to substitute for any testing you may need to conduct to determine for yourself the suitability of our products for your particular purposes. This information may be subject to revision as new knowledge and experience becomes available. Since we cannot anticipate all variations in actual end-use conditions, Bond-Laminates makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing in this publication is to be considered as a license to operate under or a recommendation to infringe any patent right. Caution: Do not use this product in medical applications involving permanent implantation in human body.

Version: 07-01-2009

® Bond-Laminates registered trademark



Processing guidelines for TEPEX[®] Roving Glass – Polyamide 6

1. Storage/handling

Storage time: unlimited

Moisture content needs to be limited to prevent delamination due to vapourisation during heating. The material is provided in sealed packages. In order to prevent moisture condensation on the cold sheet surface the sealed packages should be stored in the working area until a temperature equilibrium is reached. The material should be processed within 1 hour after opening of the sealing or the material should be dried prior to processing (overnight, 80°C). The use of dust masks and ventilation whilst cutting, milling, drilling etc. is advised.

2. Heating

Forming temperature: between 240°C and 260°C

Forming temperature depends on the polymer to be used. In general the TEPEX[®] sheet should be heated ca. 20°C - 40°C above the melting temperature of the polymer. Heating cycles should be short to avoid polymer oxidation (surface colour browning). The preferred heating method is middle wavelength IR-heating. Best results are obtained when heating power is controlled as a function of the sheet temperature. Two sided heating should be applied starting from a material thickness of 1,0 mm. Contact heating is feasible but a release film should be applied. This release film will have to be moulded with the material to prevent distortion of the fabric during peeling of the release film in molten laminate status. Heating in a convection oven leads to excessive oxidation of the surface due to the length of the heat cycle and is therefore not recommended.

3. Sheet transfer

Sheet transportation: max. 2-3 sec.

The sheet should be transferred within seconds.

Circulation of cool air in the processing environment reduces the sheet temperature considerably and will lead to a reduction of fabric formability and wrinkles. Manual transfer is not recommended as it causes fabric distortion and polymer distribution caused by the sticky resin to gloves. For obtaining maximum processing stability an automatic transport of the sheet is recommended.

4. Press forming

Press speed: > 50 mm/s (1st step)

Closing speed: 5 mm/s (2nd step)

The recommended closing speed of the press is at least 50 mm/s and should be reduced to approx. 5 mm/s during the last part (10 mm) of the forming. Local clamping forces should be applied to prevent fabric wrinkling during moulding. The clamping forces and arrangements depend on the fabric type, the material thickness and the complexity of the part.

5. Cooling

Consolidation pressure: 5 bar - 100 bar

Extraction temperature: ≤ 110°C

The consolidation pressure varies over the surface of a formed part, depending on part geometry and tool material. The tool temperature should both guarantee good formability/flow and stable product extraction. Aluminium and steel can be used from 90°C up to 110°C; product extraction is then possible without any additional cooling cycle. The consolidation time depends on the material thickness, the tool temperature and the tool materials. Recommended for a laminate thickness of 2,0 mm and the aforementioned conditions is a cooling time of about 30 seconds.

When and where to apply TEPEX[®] Roving Glass – Polyamide 6

1. General description

Within the TEPEX[®] composite laminate, Polyamide 6 is a resin which can be used at temperatures from -30°C up to 120°C constantly. PA 6 is known for its toughness, stiffness, abrasion resistance, heat and chemical resistances. Roving E-Glass fibres have an excellent impact performance. This makes the composite material tough and fatigue resistant while offering excellent mechanical properties.

2. Application Areas

Typical application environments are within automotive applications, large structural parts, bumper systems, structural sporting goods applications, helmet shells.

FOLIO ADMINISTRATIFTHESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES
DE LYON

Prénoms : Ghislain, Marie, Philippe

DATE de SOUTENANCE : 8 novembre 2011

NOM : VAN DEN BROEK D'OBRENAN

TITRE : Adaptation du procédé « Resin Transfer Molding » (RTM) à la mise en œuvre de matériaux composites à matrice thermoplastique.

NATURE : Doctorat

N° ISAL : 2010 – SA6 0112

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux composites

RESUME : Le procédé « Resin Transfer Molding » (RTM) est très largement utilisé pour la production industrielle de matériaux composites à matrice thermodurcissable. En effet, de nombreux domaines tels que l'automobile et l'aéronautique l'emploient couramment.

Dans ce travail, nous avons adapté ce procédé à la mise en œuvre de matériaux composites à matrice thermoplastique afin de répondre aux critères écologiques et économiques imposés aux industries.

Pour cela, plusieurs étapes ont été nécessaires. La première fut la sélection d'une chimie robuste, adaptée aux exigences du procédé (faible viscosité initiale du système réactif, temps de polymérisation court, etc.). La chimie choisie fut la polymérisation anionique par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactame dans le but d'obtenir du polyamide-6 (PA-6). Une étude rhéo-cinétique ainsi que les caractérisations physico-chimiques d'un PA-6 obtenu au laboratoire furent réalisées. A la suite de cette étape, des essais en conditions de procédé ont été effectués avec l'utilisation d'un équipement pilote dédié. Ces essais furent la source de modifications et d'optimisations de certains paramètres du procédé. La troisième étape a consisté à la production de pièces composites avec un renfort de type Tissu unidirectionnel de verre. Cette production fut suivie de tests mécaniques et physico-chimiques afin d'évaluer les propriétés de ces pièces. Différents ensimages de tissu ont été étudiés, avec pour objectif la détermination de celui offrant les meilleures propriétés. Durant cette étude, nous avons observé que la nature de l'ensimage impactait peu la chimie. Pour finir, nous avons mis en place un ensimage réactif qui permettra une meilleure interaction fibre/matrice.

MOTS-CLES : Resin Transfer Molding (RTM), Polyamide-6, Anionic Ring Opening Polymerization (polymérisation anionique par ouverture de cycle), l' ϵ -caprolactame, composites.

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymère (IMP) de l'INSA de Lyon

Directeur de thèse: Abderrahim MAAOUZ, Frédéric Lortie (co-directeur)

Président de jury :

Composition du jury : P. CASSAGNAU, V. MICHAUD, D. DELAUNAY, M. GLOTIN, G. SEYTRE, A. MAAZOUZ, F. LORTIE.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES
DE LYON

Prénoms : Ghislain, Marie, Philippe

DATE de SOUTENANCE : 8 novembre 2011

NOM : VAN DEN BROEK D'OBRENAN

TITRE : Adaptation du procédé « Resin Transfer Molding » (RTM) à la mise en œuvre de matériaux composites à matrice thermoplastique.

NATURE : Doctorat

N° ISAL : 2010 – SA6 0112

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux composites

RESUME : Le procédé « Resin Transfer Molding » (RTM) est très largement utilisé pour la production industrielle de matériaux composites à matrice thermodurcissable. En effet, de nombreux domaines tels que l'automobile et l'aéronautique l'emploient couramment.

Dans ce travail, nous avons adapté ce procédé à la mise en œuvre de matériaux composites à matrice thermoplastique afin de répondre aux critères écologiques et économiques imposés aux industries.

Pour cela, plusieurs étapes ont été nécessaires. La première fut la sélection d'une chimie robuste, adaptée aux exigences du procédé (faible viscosité initiale du système réactif, temps de polymérisation court, etc.). La chimie choisie fut la polymérisation anionique par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactame dans le but d'obtenir du polyamide-6 (PA-6). Une étude rhéo-cinétique ainsi que les caractérisations physico-chimiques d'un PA-6 obtenu au laboratoire furent réalisées. A la suite de cette étape, des essais en conditions de procédé ont été effectués avec l'utilisation d'un équipement pilote dédié. Ces essais furent la source de modifications et d'optimisations de certains paramètres du procédé. La troisième étape a consisté à la production de pièces composites avec un renfort de type Tissu unidirectionnel de verre. Cette production fut suivie de tests mécaniques et physico-chimiques afin d'évaluer les propriétés de ces pièces. Différents ensimages de tissu ont été étudiés, avec pour objectif la détermination de celui offrant les meilleures propriétés. Durant cette étude, nous avons observé que la nature de l'ensimage impactait peu la chimie. Pour finir, nous avons mis en place un ensimage réactif qui permettra une meilleure interaction fibre/matrice.

MOTS-CLES : Resin Transfer Molding (RTM), Polyamide-6, Anionic Ring Opening Polymerization (polymérisation anionique par ouverture de cycle), l' ϵ -caprolactame, composites.

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymère (IMP) de l'INSA de Lyon

Directeur de thèse: Abderrahim MAAOUZ, Frédéric Lortie (co-directeur)

Président de jury :

Composition du jury : P. CASSAGNAU, V. MICHAUD, D. DELAUNAY, M. GLOTIN, G. SEYTRE, A. MAAZOUZ, F. LORTIE.