



HAL
open science

Caractérisation et mise en œuvre de systèmes réactifs polyamide et polyépoxyde formulés pour le rotomoulage de liners de stockage hyperbare

Eva Lecocq

► **To cite this version:**

Eva Lecocq. Caractérisation et mise en œuvre de systèmes réactifs polyamide et polyépoxyde formulés pour le rotomoulage de liners de stockage hyperbare. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0142 . tel-01015615

HAL Id: tel-01015615

<https://theses.hal.science/tel-01015615v1>

Submitted on 26 Jun 2014

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

Caractérisation et mise en œuvre
de systèmes réactifs
polyamide et polyépoxyde formulés pour
le rotomoulage de liners de stockage hyperbare

Présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de Docteur

Ecole Doctorale : Matériaux de Lyon
Formation doctorale : Matériaux Polymères et Composites

Par
Eva LECOCQ
(Ingénieur INSA Lyon)

Soutenue le 21 décembre 2012 devant la commission d'examen

Jury

Présidente	Jocelyne GALY	Directrice de recherche (CNRS/INSA Lyon)
Rapporteur	Jean-François TASSIN	Professeur (Université du Maine)
Rapporteur	Eric PAPON	Professeur (Université Bordeaux I)
Directeur de thèse	Jean-François GERARD	Professeur (INSA Lyon)
Examineur	Abbas TCHARKHTCHI	Professeur (ENSAM Paris)
Examineur	Fabien NONY	Ingénieur de recherche (CEA Le Ripault)

Laboratoires de recherche :
Laboratoire de Synthèse et Transformation des Polymères, CEA Le Ripault
Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223, INSA de Lyon

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

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> 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.	<u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://edeea.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	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> 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	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u> 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	<u>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</u> 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	<u>MATERIAUX DE LYON</u> 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	<u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> 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	<u>ScSo*</u> 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

Caractérisation et mise en œuvre de systèmes réactifs polyamide et polyépoxyde formulés pour le rotomoulage de liners de stockage hyperbare

RESUME :

Ce travail s'inscrit dans le développement de formulations performantes et processables pour les liners de réservoirs de stockage hyperbare. Une large gamme de formulations à base polyamide et polyépoxyde a ainsi été synthétisée en conditions contrôlées, représentatives du procédé de rotomoulage. Les systèmes polyamide ont été modifiés par copolymérisation statistique et les polyépoxydes par une phase dispersée micro- ou nano-structurée avec des thermoplastiques de haute Tg ou des copolymères blocs. Les propriétés morphologiques, thermiques, mécaniques et barrière de chaque formulation ont été caractérisées et confrontées au cahier des charges du matériau. En parallèle, l'influence des conditions opératoires et de la formulation sur les rhéocinétiques de polymérisation, de cristallisation, de gélification et/ou de séparation de phase a ainsi été établie. L'ensemble de ces résultats a été mis à profit afin d'identifier des relations structures – propriétés – processabilité en vue de l'application. Afin de valider le potentiel des formulations retenues, ces dernières ont été rotomoulées en conditions opératoires variables avec un suivi *in situ* de l'écoulement et *ex situ* de la viscosité. Ce travail a permis d'établir les fenêtres de processabilité de chaque formulation et de comprendre l'origine des défauts d'écoulement.

MOTS CLES : Rotomoulage réactif – Polymères réactifs - Polyesteramide – Polyépoxyde – Rhéocinétique – Stockage hyperbare

Characterization and transformation of polyamide and polyepoxyde reactive systems formulated for rotomolded liners of high pressure storage

ABSTRACT:

The aim of this present study is to develop efficient and processable formulations for the liners of high pressure storage tank. A wide range of formulations based on polyamide and polyepoxyde has been synthesized under controlled conditions representative of the rotomolding process. The polyamide system has been modified by copolymerization and the polyepoxyde system by a micro- or nano-structured dispersed phase with high Tg thermoplastics or block copolymers. The morphological, thermal, mechanical and barrier properties of each formulation were characterized and compared to the specifications of the material. In parallel, the influence of operating conditions and formulation on the rheokinetics of polymerization, crystallization, gelation and / or phase separation has been established. All of these results have been exploited to identify structure - property - processability relationships for the application. To validate the potential of selected formulations, they were rotationally molded in variable operating conditions with flow monitoring and rheological measure. This work has established the processing windows of each formulation and has allowed an understanding of the origin of flow defects.

KEYWORDS: Reactive rotational molding – Polyesteramide – Polyépoxyde – Chemorheology – High pressure storage – Reactive polymers

Remerciements

En préambule à ce mémoire, je tiens tout d'abord à remercier le CEA Le Ripault à travers mes chefs de service successifs Madame Danielle Rousselle et Monsieur Guillaume Savignat ainsi que mes chefs de laboratoire Madame Alexia Balland Longeau puis Monsieur Hervé Galiano. Je leur suis très reconnaissante de leur confiance et des importants moyens mis à ma disposition pour cette thèse.

Je tiens à remercier Messieurs Jean-François Tassin et Eric Papon qui me font l'honneur de rapporter mon travail. Mes remerciements vont également à Madame Jocelyne Galy et Monsieur Abbas Tchartchkhi qui ont accepté de participer à mon jury de thèse.

Ma sincère gratitude est portée à mon directeur de thèse, Monsieur Jean-François Gérard pour son suivi constant. Je le remercie pour ses suggestions avisées et les critiques constructives qu'il a su exprimer avec un optimisme contagieux. Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Fabien Nony pour avoir encadré mes travaux au quotidien. Sa disponibilité et sa culture scientifique ont su guider et conseiller mes travaux pendant ces 3 années. Je le remercie également pour la grande liberté et la confiance qu'il m'a accordée en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités dont j'espère avoir été à la hauteur.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à Monsieur Ludovic Létoquart pour son soutien professionnel et personnel au cours de ces 3 années. Je tiens à remercier par la même occasion toute l'équipe rotomoulage : Laurent Delnaud, Bertrand Desprez, Séverine Gauchet, Jean Michel Poidevin, Jean-Claude Jahan, Daniel Volland et Claude Bonnin. Je remercie aussi les stagiaires Michaël Savoye et Mickaël Cortesi pour leur contribution à cette thèse. Je voudrais particulièrement remercier Messieurs François Garonne, Pascal Tissier, Jean-Luc Yvernes, Christophe Magnier et Stéphane Villalonga pour leur ingéniosité et leur générosité. Je les remercie d'avoir toujours su partager leur expérience et leur savoir avec bon cœur. Ma thèse n'aurait pas été cette expérience formidable et enrichissante sans la présence de chacun d'eux. Je n'oublie pas Chantal Boulogne et Jean Pierre Corot sans qui j'aurais été noyée dans les démarches administratives et intendantes.

Mes remerciements vont évidemment aux doctorants, aux post-doctorants et les stagiaires qui m'ont accompagné. Je pense notamment à Thomas Boucheteau, Céline Delacoux, Cédric Thomas, Anne-Claire Ferrandez, Timothée Venot, Benjamin Tressou, Sylvain Magana, Sébastien Dagaz, Maxime Vernede, Célia Rabé, Julien Souquet et tous les autres ... Ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner le personnel du Laboratoire de Synthèse et Transformation des Polymères avec qui j'ai passé des moments formidables. Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein d'Astéroïd et j'en remercie ici tous les membres.

Mes remerciements s'adressent également au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères à l'INSA de Lyon notamment Sébastien Livi pour le MET et Jannick Duchet pour l'AFM. Je remercie Raber Inoubli d'Arkema pour nos discussions sur les copolymères et Jérôme Fortineau du GREMAN pour les essais US réalisés ensemble.

Pour finir, je souhaite remercier mes parents pour leur contribution matérielle et morale pendant mes études. J'espère qu'ils trouveront en ces mots toute l'expression de ma gratitude. Mes derniers mots vont à mes amis et particulièrement à Clémence pour le soutien inébranlable, la patience et les multiples encouragements.

Sommaire

REMERCIEMENTS	5
SOMMAIRE	6
TABLE DES ILLUSTRATIONS	9
GLOSSAIRE	16
INTRODUCTION GENERALE	18
ETAT DE L'ART	20
1 Systèmes réactifs	20
1.1 <i>Polyamide 6</i>	20
1.1.1 Introduction.....	20
1.1.2 Synthèse.....	21
1.1.2.1 Polymérisation hydrolytique.....	21
1.1.2.2 Polymérisation anionique.....	21
1.1.3 Morphologie.....	24
1.1.4 Propriétés physiques.....	26
1.1.5 Polyesteramide.....	27
1.1.6 Polyamides - Bilan.....	30
1.2 <i>Polyépoxydes</i>	31
1.2.1 Synthèse par polycondensation.....	31
1.2.2 Modélisation et suivi expérimental de la cinétique de polycondensation.....	32
1.2.3 Transformations en cours de polymérisation.....	34
1.2.3.1 Gélification.....	34
1.2.3.2 Vitriification.....	35
1.2.3.3 Séparation de phase induite par la réaction (RIPS).....	35
1.2.4 Diagrammes de phases.....	36
1.2.5 Formulations.....	37
1.2.5.1 Résine époxy (prépolymère).....	37
1.2.5.2 Durcisseur (comonomère de polycondensation).....	39
1.2.5.3 Additifs.....	41
1.2.6 Polyépoxydes - Bilan.....	45
2 Rotomoulage	46
2.1 <i>Principe</i>	46
2.1.1 Rotomoulage conventionnel (voie fondue).....	46
2.1.2 Rotomoulage réactif.....	48
2.2 <i>Machines et des moules</i>	49
2.3 <i>Paramètres procédé</i>	53
2.3.1 Température.....	53
2.3.2 Vitesses des axes.....	57
2.3.3 Pression dans le moule.....	57
2.4 <i>Polymères réactifs</i>	58
2.4.1 Polymères rotomoulés.....	59
2.4.1.1 Polyamide 6 et ses dérivés.....	59
2.4.1.2 Plastisol de polyvinyle de chlorure (PVC).....	59
2.4.1.3 Thermodurcissables et élastomères.....	60
2.4.2 Polymères alternatifs potentiellement rotomoulables.....	63
2.4.2.1 Polymérisation de monomères vinyliques.....	63
2.4.2.2 Dépolymérisation / Repolymérisation.....	63
2.4.2.3 Polymérisation par ouverture de cycle (ROP).....	64
2.4.2.4 Métathèse de polymérisation par ouverture de cycle (ROMP).....	65
2.4.3 Bilan.....	70
2.5 <i>Contrôle et suivi du procédé</i>	71
2.6 <i>Rotomoulage réactif - Bilan</i>	76
MATERIAUX ET METHODES	77
1 Matériaux	77
1.1 <i>Système réactif du Polyesteramide 6</i>	77
1.2 <i>Systèmes réactifs des polyépoxydes</i>	78
1.2.1 Résines / Prépolymères époxy.....	78

1.2.2	Durcisseurs	79
1.2.3	Additifs.....	79
2	Méthodes.....	80
2.1	<i>Caractérisation des matériaux.....</i>	<i>80</i>
2.1.1	Analyse thermique différentielle.....	80
2.1.2	Chromatographie d'exclusion stérique	81
2.1.3	Analyse des morphologies et microstructures	81
2.1.4	Essais mécaniques.....	81
2.1.5	Perméation à l'hydrogène	82
2.2	<i>Suivi rhéocinétique.....</i>	<i>82</i>
2.2.1	Suivi cinétique	82
2.2.1.1	Polyesteramide 6.....	83
2.2.1.2	Systèmes époxy.....	84
2.2.2	Suivi rhéologique	84
2.3	<i>Rotomoulage réactif.....</i>	<i>85</i>
	RESULTATS ET DISCUSSIONS	86
1	Formulation, synthèse et caractérisation des matériaux	87
1.1	<i>Propriétés du Polyesteramide 6.....</i>	<i>87</i>
1.1.1	Propriétés thermiques et morphologiques	87
1.1.2	Masses molaires	90
1.1.3	Propriétés barrière à l'hydrogène	91
1.1.4	Propriétés mécaniques	91
1.1.5	Bilan sur le polyesteramide 6.....	94
1.2	<i>Propriétés des polyépoxydes.....</i>	<i>95</i>
1.2.1	Choix de la résine prépolymérisée.....	95
1.2.2	Choix du durcisseur amine.....	96
1.2.3	Diluant réactif.....	101
1.2.4	Additifs.....	103
1.2.4.1	Polyméthylméthacrylate (PMMA).....	105
1.2.4.2	Polyétherimide (PEI).....	107
1.2.4.3	Copolymères blocs	110
1.2.5	Bilan sur la formulation des polyépoxydes	118
2	Suivi rhéocinétique des transformations des systèmes réactifs	119
2.1	<i>Caractérisation rhéocinétique isotherme du polyesteramide 6.....</i>	<i>119</i>
2.1.1	Suivi cinétique de la polymérisation et de la cristallisation du PEA6	120
2.1.1.1	Démarche expérimentale	120
2.1.2	Influence de la température de polymérisation sur les cinétiques	120
2.1.2.1	Caractérisation des propriétés finales.....	120
2.1.2.2	Suivi thermique.....	122
2.1.2.3	Suivi de la polymérisation	124
2.1.2.4	Suivi de la cristallisation	130
2.1.3	Influence du volume réactionnel sur les cinétiques	135
2.1.4	Influence de l'étape de dosage sur les cinétiques de polymérisation	135
2.1.4.1	Température de dosage.....	135
2.1.4.2	Qualité du mélange	137
2.1.5	Influence de l'humidité.....	137
2.1.6	Suivi rhéologique	138
2.1.7	Bilan	140
2.2	<i>Caractérisation rhéocinétique en régime anisotherme des systèmes époxy-amine</i>	<i>142</i>
2.2.1	Influence du prépolymère époxy	142
2.2.2	Influence du durcisseur.....	144
2.2.3	Influence de l'ajout d'un diluant réactif	146
2.2.4	Influence de l'avancement de la réaction par prépolymérisation.....	147
2.2.5	Influence de l'ajout des additifs	150
2.2.5.1	PMMA.....	150
2.2.5.2	PEI	152
2.2.5.3	Copolymères triblocs.....	156
2.2.6	Bilan de l'étude sur la rhéocinétique des systèmes polyépoxyde.....	163
3	Processabilité par rotomoulage des systèmes réactifs.....	165
3.1	<i>Mise en place et étude du montage pour le suivi de l'écoulement</i>	<i>165</i>
3.1.1	Description du montage	165
3.1.2	Evaluation des dérives en vitesses et en température de la rotomouleuse	166
3.1.3	Etude de l'écoulement	166
3.1.3.1	Suivi thermique du procédé.....	166
3.1.3.2	Inspection des pièces finales.....	170

3.2	<i>Influence des conditions opératoires sur la processabilité des époxy</i>	172
3.2.1	Température du four	172
3.2.2	Masse de matière injectée	175
3.2.3	Fenêtres de processabilité	177
3.2.4	Exothermie et viscosité	178
3.2.4.1	Comparaison de deux durcisseurs	178
3.2.4.2	Prépolymérisation	179
3.2.4.3	Ajout d'additifs : copolymères blocs	180
3.2.4.4	Contrôle de l'exothermie par un refroidissement forcé	181
3.2.5	Vitesse des axes	182
3.2.6	Multicouches	187
3.2.7	Porosités	190
3.3	<i>Elargissement du domaine d'étude</i>	192
3.3.1	Changement de moule : liner 2L	192
3.3.2	Changement de matière : PEA6	198
3.4	<i>Bilan sur la processabilité des systèmes réactifs</i>	201
CONCLUSION GENERALE		203
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		206
ANNEXES		218
1	Préparation des formulations et mise en forme des échantillons	219
1.1	<i>Polyamide 6 et Polyesteramide 6</i>	219
1.2	<i>Polyépoxydes</i>	219
2	Suivis cinétiques des formulations modifiées par des copolymères blocs	221
3	Détermination des fenêtres de rotomoulage	223

Table des illustrations

Figure 1 : Liner de réservoir de stockage de type IV avec surmoulage des embases.....	18
Figure 2 : Fonction amide	20
Figure 3 : L'ε-caprolactame (gauche) monomère du polyamide 6 (droite)	20
Figure 4 : Structures des réactifs courants du PA6 anionique.....	21
Figure 5 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique de l'ε-caprolactame	22
Figure 6 : Conversion en fonction du temps pour 4 combinaisons activateur–amorceur (0.6 mol% activateur, 0.6 mol% amorceur) polymérisé à 150°C [RIJ 06].....	23
Figure 7 : Suivi rhéologique de la polymérisation anionique du caprolactame à plusieurs températures de synthèse (C1 4% + C20 4%) [BAR 09]	24
Figure 8 : (a) Lamelles cristallines formées à partir de chaînes repliées (forme idéalisée), (b) coupe d'une spérolite formée par croissance radiale des lamelles.....	25
Figure 9 : PA6 en configuration antiparallèle α et parallèle métastable γ.....	25
Figure 10 : l'ε-caprolactone (gauche) monomère de la polycaprolactone (PCL).....	28
Figure 11 : Homopolymérisation du CLO dissous dans le CLA à 90°C [GOO 84]	28
Figure 12 : Réaction de transacylation.....	28
Figure 13 : Evolution de la température de fusion (T_m) et de la transition vitreuse (T_g) du poly(CLA-co-CLO) avec un taux croissant en CLO [CHR 08][GOO 84].....	29
Figure 14 : Perte de masse enregistrée pour un poly(CLA-co-CLO) lors d'une dégradation hydrolytique abiotique (pH =7; 60°C) [CHR 05].....	30
Figure 15 : Lactones et lactames utilisés dans la synthèse de polyesteramides par ouverture de cycle	30
Figure 16 : Réaction d'un cycle époxy avec (a) l'amine primaire puis (b) l'amine secondaire [DUS 75]	31
Figure 17 : Réseau tridimensionnel époxy-amine modèle	32
Figure 18 : Réaction d'éthérisation des fonctions hydroxyles par l'époxy [RIC 86].....	32
Figure 19 : Evolution de la viscosité (η_0) et du module de cisaillement de conservation (G_c) avec la conversion (ligne noire : gélification).....	34
Figure 20 : Evolution expérimentale et modélisée par DiBenedetto de la T_g avec la conversion [ZHA 10].....	35
Figure 21 : Séparation de phase en dessous de l'UCST (upper critical solution temperature) ou au dessus de la LCST (lower critical solution temperature)	36
Figure 22 : Diagrammes de phases TTT, CTT, CHT [RUS 93]	37
Figure 23 : Synthèse de la résine époxy DGEBA à partir du bisphénol A et de l'épichlorhydrine	38
Figure 24 : Viscosité de la DGEBA avec la température pour différentes masses équivalentes (A=175g/eq jusqu'à K=975g/eq).....	38
Figure 25 : Structures des amines aliphatiques ou cycloaliphatique utilisés comme agent réticulant des époxys	40
Figure 26 : Formules chimiques des amines aromatiques utilisées comme agent réticulant des époxys	40
Figure 27 : Formules chimiques d'anhydrides d'acide utilisés comme agent réticulant pour les époxys	41
Figure 28 : Formule chimique du CTBN	42
Figure 29 : Morphologies observées pour un copolymère tribloc ABC [BAT 99] [ZHE 95].....	45
Figure 30 : Cycle en 4 étapes du rotomoulage classique.....	46
Figure 31 : Fusion / coalescence / densification lors du rotomoulage par voie fondue.....	47
Figure 32 : Principe du rotomoulage réactif.....	48
Figure 33 : Machines de rotomoulage : Ci-contre de type «carrousel» vue de haut et ci-dessus de type «shuttle»	50
Figure 34 : Coupes de pièces rotomoulées renforcées par des cotes apparentes (ci-contre) ou un kiss-off (ci-dessus).....	51
Figure 35 : Drop box (Wheeler Boyce, USA).....	52
Figure 36 : Ailettes installées sur la surface externe du moule pour augmenter l'épaisseur de polymère adhérent (voie fondue).....	52

Figure 37 : Viscosité à l'état fondu d'un polymère en fonction de la fréquence de sollicitation pour 5 températures.....	55
Figure 38 : Effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des sphérolites du PP.....	56
Figure 39 : Evolution typique de la viscosité du PVC plastisol lors du RRM [MAR 05].....	60
Figure 40 : Polymérisation du dicyclopentadiène et réticulation [DAV 98].....	61
Figure 41 : Exemple d'un réseau polyester insaturé.....	62
Figure 42 : Fonction uréthane formée à partir d'un isocyanate et d'un alcool.....	62
Figure 43 : Polydiméthylsiloxane.....	63
Figure 44 : Synthèse radicalaire du PMMA [MA 91].....	63
Figure 45 : Polymérisation anionique par ouverture de cycle de lactames.....	64
Figure 46 : Polymérisation par ouverture de cycle du PET [RIJ 07].....	66
Figure 47 : Polymérisation par ouverture de cycle du PBT [RIJ 07].....	66
Figure 48 : Polymérisation par ouverture de cycle du polycarbonate [RIJ 07].....	67
Figure 49 : Voie réactive du PEEK [RIJ 07].....	68
Figure 50 : Précurseur oligomérique du PEK [RIJ 07].....	69
Figure 51 : Voie réactive du PES [RIJ 07].....	69
Figure 52 : Voie réactive du PPS [RIJ 07].....	69
Figure 53 : Voie réactive du PEN et du PBN [RIJ 07].....	70
Figure 54 : Viscosité et température de process par voie fondue et réactive [RIJ 07].....	71
Figure 55 : Suivi thermique du rotomoulage classique avec des thermocouples sur le moule et en air interne..	72
Figure 56 : Suivi thermique du rotomoulage réactif du polyuréthane [VIA 09].....	72
Figure 57 : Phases d'écoulement lors du rotomoulage réactif (a) flaque, (b) cascade, (c) répartition, (d) rotation solide [MOU 08].....	74
Figure 58 : Evolution idéale et rencontrée expérimentalement des liquides réactifs lors du rotomoulage [HAR 92].....	74
Figure 59 : Hydrocystes gélifiés en polycaprolactame sur un cylindre en rotation monoaxiale [HAR 92].....	75
Figure 60 : Suivi de l'intensité du pic à ν (C=C) = 1 660 cm^{-1} et du temps de vol par ultrasons (5 MHz) lors de la polymérisation du dicyclopentadiène [BAR 05].....	75
Figure 61 : Diagramme CHT du polyuréthane dédié au contrôle du rotomoulage réactif [VIA 09].....	76
Figure 62 : Formule chimique des résines époxy selon leur type.....	78
Figure 63 : Formule chimique des durcisseurs amines.....	79
Figure 64 : Formules chimiques des polymères inclus dans les réseaux époxy-amine.....	80
Figure 65 : Rotomouleuse STP shuttle et moule cubique.....	85
Figure 66 : Thermogrammes du PA6 et du PEA6 (DSC à 10 °C/min).....	87
Figure 67 : Liaisons hydrogène dans le PA6 (gauche) et dans le PEA6 (droite).....	89
Figure 68 : Diffractogrammes du PA6 et du PEA6.....	89
Figure 69 : ATG du PA6 et du PEA6 (10°C/min, argon 60 mL/min).....	89
Figure 70 : Influence du taux de cristallinité sur les courbes contrainte - déformation nominale en traction du PEA6 (25 mm/min).....	92
Figure 71 : Réorientation des plans de cisaillements dans la direction de l'effort (modèle de Schultz).....	93
Figure 72 : PA-mXD6.....	96
Figure 73 : Courbes de traction des polyépoxydes à base de DGEBA DER 332 (1 mm/min) suivant l'amine employée.....	98
Figure 74 : Faciès de rupture des formulations époxy après traction (1 mm/min).....	99
Figure 75 : Contrainte d'élasticité σ_Y des différents réseaux polyépoxydes en fonction de $T_g - T$ (relation linéaire de Kambour).....	100
Figure 76 : Cliché MEB du faciès de rupture de l'échantillon DER 332 + MXDA / Jeffamine D2000 (24 % mass. / 76 % mass.) après traction à 1 mm/min.....	103
Figure 77 : Transparence des échantillons modifiés par une phase dispersée avec de gauche à droite : transparent, translucide, opalescent, opaque, tacheté.....	104
Figure 78 : Clichés MEB des polyépoxydes modifiés par 10 pcr de PMMA.....	106
Figure 79 : Structure à double échelle observée au MEB du matériau DER 332 / Versamid 140 / PMMA 10 pcr (faciès de rupture après traction à 1 mm/min).....	106

Figure 80 : Migration observée lors de la réticulation du système DER 332 Jeffamine D400 modifié par 5 pcr de PEI.....	109
Figure 81 : Faciès de rupture du PEI et des polyépoxydes modifiés par le PEI (traction à 1 mm/min).....	110
Figure 82 : Structures d'échantillons opaques par AFM	112
Figure 83 : Structures d'échantillons translucides par AFM.....	113
Figure 84 : Clichés MET de la formulation DER 332 Jeffamine D400 modifiée par le copolymère SBM E21 (10 et 20 pcr)	113
Figure 85 : Schéma représentatif de la structure du système DER332 Jeffamine D400 SBME21	113
Figure 86 : Clichés MET du système DER 332 MXDA suivant le taux en copolymère MAM M22N	115
Figure 87 : Schéma représentatif de la structure du matériau	115
Figure 88 : Influence de l'ajout d'un copolymère bloc sur les courbes de traction des polyépoxydes	116
Figure 89 : Faciès de rupture des époxy modifiés par les copolymères triblocs SBM ou MAM observés au MEB après essai de traction (1 mm/min).....	117
Figure 90 : Blanchiment sous contrainte des éprouvettes DER 332 + Jeffamine modifiés par le copolymère SBM	118
Figure 91 : Diffractogrammes du PEA6 et du PA6 synthétisés 30 minutes entre 130 et 170°C (décalés en ordonnées).....	122
Figure 92 : Diffractogramme du PA6 polymérisé ½ heure à 130°C avec les projections des pics théoriques du caprolactame (verts) et de la phase cristalline α du polyamide 6 (violets).....	122
Figure 93 : Suivi thermique de la polymérisation isotherme du PA6 et du PEA6 (thermocouple K dans un tube à essai)	123
Figure 94 : Courbe ATG des monomères (argon, 10°C/min)	124
Figure 95 : Evolution des courbes ATG (10°C/min, argon) pendant la polymérisation du PA6 à 140°C	126
Figure 96 : Evolution des courbes ATG (10°C/min, argon) pendant la polymérisation du PEA6 à 150°C.....	126
Figure 97 : Courbe DSC (10°C/min) des monomères purs et du mélange CLA /CLO à la proportion du PEA6	128
Figure 98 : Suivi cinétique du PA6 (gauche) et du PEA6 (droite) à 5 températures de polymérisation par ATG (haut) ou extraction à l'eau chaude (bas)	129
Figure 99 : Suivi de la fusion par DSC (1 ^{er} passage 10°C/min) du PEA6 en synthèse à 130°C	130
Figure 100 : Suivi de la cristallisation lors du refroidissement à 10°C/min depuis l'état fondu d'un PEA6 synthétisé à 130°C.....	131
Figure 101 : Suivi du taux de cristallinité lors de la polymérisation à diverses températures du PA6 et du PEA6	131
Figure 102 : Suivi de la température de fusion lors de la polymérisation à diverses températures du PA6 et du PEA6	133
Figure 103 : Influence du taux de conversion sur la température de fusion selon la température de synthèse	134
Figure 104 : Influence du ratio surface sur volume réactionnel (S/V) sur le suivi thermique de la polymérisation du PA6	135
Figure 105 : Dissociation de l'amorceur organomagnésien	136
Figure 106 : Mécanisme d'amorçage potentiel de la polymérisation du caprolactame sans activateur dans le compartiment B de la doseuse.....	136
Figure 107 : Suivi thermique du PEA6 suivant la température de la doseuse NCU-30 et le ratio surface sur volume réactionnel.....	136
Figure 108 : Influence de la qualité du mélange sur la vitesse de réaction du PEA6 (isotherme 150°C)	137
Figure 109 : Hydrolyse de l'amorceur organomagnésien en présence d'humidité	137
Figure 110 : Suivi thermique de la synthèse du PEA6 à 130°C suivant le conditionnement de l'amorceur.....	138
Figure 111 : Suivi rhéologique isotherme de la synthèse du PEA6 à différentes températures	140
Figure 112 : Suivi rhéocinétique de la résine époxy (DER 331 ou 332 ou 354) + MXDA.....	143
Figure 113 : Influence du durcisseur sur la rhéocinétique (résine DER 332)	145
Figure 114 : Suivi rhéocinétique DER 332 Versamid 140 à 5°C/min (superposition de cinq essais répétés)...	146
Figure 115 : Influence de la fraction molaire en MXDA/Jeffamine D2000 sur la rhéocinétique de la réaction avec la DER 332	147
Figure 116 : Suivi rhéocinétique de la formulation DER 332 MXDA prépolymérisée	149

Figure 117 : Suivi cinétique de la formulation DER 332 Jeffamine D400 suivant le taux en prépolymérisation	150
Figure 118 : Influence de la présence de 10 pcr de PMMA sur la viscosité de la résine DER 332 et sur les systèmes DER 332 + durcisseur.....	151
Figure 119 : Suivi cinétique des formulations DER 332+ durcisseur modifié avec 10 pcr de PMMA (DSC 10°C/min).....	152
Figure 120 : Influence du taux en PEI sur la viscosité de la résine DER 332 en fonction de la température....	152
Figure 121 : Suivi rhéocinétique (DSC à 10°C/min et rhéologie à 5°C/min) de la formulation DER 332 Jeffamine EDR 148 modifiée par le PEI.....	153
Figure 122 : Suivi de G', G'' et tan δ lors de la polymérisation de la formulation DER 332 Jeffamine EDR 148 + 2 pcr de PEI à 5°C/min	154
Figure 123 : Suivi rhéocinétique de la formulation DER 332 Jeffamine EDR148 modifiée par 2% ou 5% PEI selon la rampe de vitesse.....	154
Figure 124 : Suivi rhéocinétique (DSC à 10°C/min et rhéologie à 5°C/min) des formulations DER 332 MXDA ou Versamid 140 modifiées par le PEI.....	155
Figure 125 : Suivi rhéocinétique de la formulation DER 332 Jeffamine D400 modifiée par le PEI	156
Figure 126 : Viscosité en fonction de la température de la résine DER 332 modifiée par des copolymères blocs (ARES 5°C/min 1, 5, 10 et 50 rad/s).....	157
Figure 127 : Rhéocinétique des formulations modifiées par les copolymères blocs DER 332 + MXDA à gauche et DER 332 Jeffamine EDR 148 à droite (5°C/min, fréq : 1, 5, 10 et 50 rad/s).....	159
Figure 128 : Mesure de la transmission lumineuse (turbidimétrie) lors de la réticulation des formulations DER 332 MXDA et Jeffamine EDR 148 modifiées par 10 pcr de copolymères blocs lors d'une rampe de 5°C/min	160
Figure 129 : Rhéocinétique de la formulation DER 332 Versamid 140 modifiée par les copolymères triblocs.....	161
Figure 130 : Influence des copolymères blocs sur les Tg ₀ de la formulation DER 332 Versamid 140.....	162
Figure 131 : Mesure de la transmission lumineuse lors de la réticulation de la formulation DER 332 Jeffamine D400 modifiée par des copolymères blocs lors d'une rampe à 5°C/min.....	163
Figure 132 : Mesure de la transmission lumineuse lors de la réticulation de la formulation DER 332 Jeffamine D400 modifiée par 10 pcr de SBM E21 lors d'une rampe à 5°C/min et 10°C/min.....	163
Figure 133 : Thermocouples intégrés à l'intérieur du moule (gauche) température matière, (droite) température air interne	165
Figure 134 : Dérive des vitesses des axes (gauche) et de la température du four (droite) par rapport à la consigne de la rotomouleuse STP	166
Figure 135 : Suivi thermique d'un cycle complet de rotomoulage	167
Figure 136 : Exemples de suivi de la température matière	168
Figure 137 : Correspondance des échelles de temps ex situ (rhéologie) et in situ (thermocouple matière lors du rotomoulage).....	168
Figure 138 : Fréquence des oscillations perçues par le thermocouple matière lors de la rotation 10/7 rpm (3 essais identiques superposés).....	169
Figure 139 : Fréquence des oscillations perçues par le thermocouple matière lors de rotation en 6/6 (à gauche) et 9/2 (à droite).....	169
Figure 140 : Influence de l'évent sur la fréquence des oscillations du thermocouple matière (rotation 10/7) ..	170
Figure 141 : Défauts d'écoulement en rotomoulage réactif.....	170
Figure 142 : Ligne triple (bleu) et angle de contact (rouge) au front d'avancée de la matière.....	171
Figure 143 : Suivi cinétique (DSC 10°C/min) et rhéologique (ARES 5°C/min) DER 332 + durcisseurs	172
Figure 144 : Influence de la température du four T _{pol} sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière (DER 332 Jeffamine D400 - 10/7 - 540 g)	173
Figure 145 : Influence de la température du four sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière (DER 332 - MXDA - 10/7 - 270g)	174
Figure 146 : Influence de la température de préchauffage sur la température de la matière (DER 332 - MXDA - 10/7 - 550g - T _{pol} = 60°C).....	175
Figure 147 : Influence de la masse sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière (DER 332 + Jeffamine D400 - 10/7 - 120°C).....	175
Figure 148 : Influence de la masse sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière (DER 332 + MXDA - 10/7 - 60°C).....	176

Figure 149 : Influence du durcisseur sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière - Rotomoulage DER 332 MXDA et Versamid 140 - 10/7 - 70°C - 550 g	178
Figure 150 : Influence du taux de prépolymérisation sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière - Rotomoulage DER 332 - Jeffamine D400 - 10/7 - 120°C - 540g	179
Figure 151 : Influence du taux de prépolymérisation sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière - Rotomoulage DER 332 - Jeffamine D400 - 10/7 - 110°C - 540g.....	179
Figure 152 : Influence du taux de prépolymérisation sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière + qualité des pièces – Rotomoulage DER 332 - MXDA - 10/7 - 70°C – 540 g	180
Figure 153 : Influence de la température du four et du taux en copolymère bloc sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière – Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 SBM E21 - 540 g – 10/7	181
Figure 154 : Influence d'un refroidissement forcé sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière – Rotomoulage DER 332 MXDA – 10/7 – 70°C – 550 g	182
Figure 155 : Schéma représentatif du moule cubique et des axes de rotation de la rotomouleuse.....	183
Figure 156 : Probabilité de présence de la flaque sur les faces par modélisation numérique de la trajectoire du fluide dans un cube en rotation 7/1 (à gauche) et 1/7 (à droite)	184
Figure 157 : Influence de la vitesse des axes sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière (DER 332 MXDA - 540g - 60°C)	184
Figure 158 : Probabilité de présence de la flaque sur les faces par modélisation numérique de la trajectoire du fluide dans un cube en rotation 6/6	185
Figure 159 : Photos par transparence de la paroi des cubes selon la vitesse des axes – Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 – 550g – 110°C.....	186
Figure 160 : Influence de la vitesse des axes sur la température de la matière (DER 332 Jeffamine D400 - 550g - 110°C).....	187
Figure 161 : Suivi thermique d'un cycle de rotomoulage en multicouches - DER 332 Jeffamine D400 - 10/7 - 120°C – 3 x 270 g	187
Figure 162 : Suivi de (a) la température matière et de (b) l'air interne en multicouches – Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 10/7 - 120°C - 270 g par couche.....	188
Figure 163 : Suivi de la température (a) et de la viscosité (b) de la matière - Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 10/7 - 810 g - monocouche (bleu et rouge) et tricouche (vert).....	188
Figure 164 : Suivi de la température (a) et de la viscosité (b) de la matière - Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 10/7 – 1080 g - monocouche (bleue) et quadricouche (rouge).....	189
Figure 165 : Suivi de la température matière. Rotomoulage DER 332 MXDA - 70°C - 10/7 - 2 x 270 g.....	190
Figure 166 : Rotomoulage multicouches DER 332 MXDA -10/7 rpm - 270 g par couche, courbe verte : 75°C/60°C/50°C, courbe rouge : 70°C/65°C/55°C/50°C.....	190
Figure 167 : Suivi thermique de la formulation DER 332 MXDA lors du rotomoulage en 8/2 sur liner 2L (3 essais identiques décalés en ordonnée)	192
Figure 168 : Comparaison des oscillations perçues par le thermocouple "matière" en rotation 6 / 6 rpm dans le moule cubique et liner2L	193
Figure 169 : Défauts d'écoulement dans le liner 2L.....	193
Figure 170 : Suivi de la température matière dans le moule liner 2L – Prise en masse de la flaque.....	194
Figure 171 : lame de vide entre l'insert et la matière.....	195
Figure 172 : Cavitations sur l'embase.....	195
Figure 173 : Décohésion symptomatique du polymère en fond de rigole de l'insert provoquant la rupture des liners sous pression hydraulique (t_R =moment de la rupture).....	197
Figure 174 : Liners époxy rotomoulés, sablés puis bobinés.....	197
Figure 175 : Radios aux rayons X d'un liner époxy bobiné.....	197
Figure 176 : Influence de la température de préchauffage sur le suivi de la température matière du PEA6 - liner 2L - 7/2 rpm – 400 g	198
Figure 177 : Influence de la masse injectée sur le suivi de la température matière – Rotomoulage PEA6 – liner 2L – 7/2 rpm – $T_{pre}=180^\circ C$	199
Figure 178 : Recul de la matière à l'interface PEA6 / embase provoqué par le retrait	200
Figure 179 : Mouvements de la matière induits par la double centrifugation asymétrique du Speedmixer®	220
Figure 180 : Suivi cinétique à 10°C/min des formulations DER 332 MXDA (gauche) et DER 332 Jeffamine EDR148 (à droite) modifiées par des copolymères blocs	221
Figure 181 : Suivi cinétique à 10°C/min de la formulation DER 332 Versamid 140 modifiée par des copolymères blocs.....	222

Figure 182 : Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 270 g – 10/7 : Variation de la température de consigne du four.....	223
Figure 183 : Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 810 g – 10/7 : Variation de la température de consigne du four.....	223
Figure 184 : Rotomoulage DER 332 MXDA - 550 g – 10/7 : Variation de la température de consigne du four.....	223
Figure 185 : Rotomoulage DER 332 MXDA - 770 g – 10/7 : Variation de la température de consigne du four.....	224
Tableau 1 : Propriétés des deux types de phases cristallines du PA6.....	25
Tableau 2 : Propriétés comparées d'un PA6 sec ou humide synthétisé par voie anionique et hydrolytique [KOH 85].....	26
Tableau 3 : Influence de l'eau absorbée sur la Tg du PA6 [DLU 02].....	27
Tableau 4 : Critères d'identification de la gélification [HAL 09][WIN 81][HAL 94].....	34
Tableau 5 : Propriétés des résines époxy [BOY 02].....	38
Tableau 6 : Exemples de diluants réactifs dans les formulations époxy.....	39
Tableau 7 : Comparaison entre rotomoulage par voie fondue et par voie réactive du PA6 [CHA 05].....	48
Tableau 8 : Retrait linéique de polymères rotomoulés par voie fondue et angle de dépouille mâle recommandé [BEA 98].....	51
Tableau 9 : Rendements des différentes sources de chaleur sur le chauffage de la matière [CRA 02].....	53
Tableau 10 : Recommandations des températures du four et air interne max en fonction des polymères [CRA 93].....	54
Tableau 11 : Effet d'une augmentation de la vitesse de refroidissement sur les propriétés d'un polymère semi-cristallin.....	55
Tableau 12 : Propriétés de cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins [ELI 84].....	56
Tableau 13 : Ratios des vitesses recommandés suivant la forme de la pièce (Mc Neill Co.).....	57
Tableau 14 : Propriétés mécaniques de thermodurcissables à 77 K [TOP 06].....	61
Tableau 15 : Propriétés thermiques des polyamides et de leurs monomères [UDI 97].....	64
Tableau 16 : Comparaison des températures de process par voie fondue ou réactive [RIJ 07].....	71
Tableau 17 : Caractéristiques physico-chimiques des réactifs du Polyesteramide 6 et du Polyamide 6 fournies par Brüggemann Chemicals.....	77
Tableau 18 : Caractéristiques physico-chimiques des résines époxy.....	78
Tableau 19 : Caractéristiques physico-chimiques des durcisseurs amines.....	79
Tableau 20 : Conditions opératoires pour la SEC des époxy thermoplastiques, du PEI, du PMMA, du PA6 et du PEA6.....	81
Tableau 21 : Conditions opératoires du suivi rhéologique.....	84
Tableau 22 : Comparaison des propriétés thermiques du PA6 et du PEA6 (DSC 10°C/min).....	88
Tableau 23 : Masses molaires du PA6 et du PEA6 par SEC.....	90
Tableau 24 : Perméabilité à l'hydrogène du PEA6 et du PA6 (26°C, 50 bars).....	91
Tableau 25 : Propriétés mécaniques en traction du PA6 et du PEA6 (25 mm/min).....	92
Tableau 26 : Effet de la vitesse de sollicitation sur les propriétés en traction du PEA6.....	94
Tableau 27 : Propriétés thermiques et mécaniques de résines époxy réticulées avec la MXDA.....	96
Tableau 28 : Propriétés thermiques des formulations DER 332 + durcisseurs.....	97
Tableau 29 : Propriétés mécaniques en traction des polyépoxydes DER 332 + durcisseur amine (éprouvette 5A, 1 mm/min).....	99
Tableau 30 : Coefficients de perméation, de solubilité et de diffusion à l'hydrogène à 26°C et 50 bar des formulations DER 332 + durcisseur (disque : Ø30mm, ep =3 mm).....	100
Tableau 31 : Températures de transition vitreuse à l'état initial (Tg ₀) et à la fin de la réaction (Tg _∞) des formulations DER 332 + MXDA/Jeffamine D2000 en fractions variables (DSC : 2 passages à 10°C/min).....	102
Tableau 32 : Propriétés mécaniques en traction des échantillons DER 332 + MXDA + Jeffamine D2000 (éprouvette 5A, 1 mm/min).....	103

Tableau 33 : Equivalence des fractions en additifs dans la résine et dans le mélange total suivant le durcisseur	104
Tableau 34 : Propriétés analysées du PMMA	105
Tableau 35 : Evolution des mélanges polyépoxydes modifiées par 10 pcr de PMMA	105
Tableau 36 : Propriétés analysées du PEI utilisé comme agent renforçant	107
Tableau 37 : Apparence et Tg des systèmes époxy à base de DGEBA modifiés par le PEI	108
Tableau 38 : Propriétés mécaniques des formulations époxy modifiées par le PEI	109
Tableau 39 : Tg de chaque bloc des copolymères	111
Tableau 40 : Apparence des formulations époxy modifiées par des copolymères triblocs SBM et MAM suivant le durcisseur employé avec la DGEBA	111
Tableau 41 : Perméation des époxy (DER 332 + Jeffamine) modifiés par le copolymère tribloc SBM E21	114
Tableau 42 : Propriétés thermo-mécaniques des systèmes époxy DER 332 – amine modifiés par les copolymères blocs SBM et MAM	116
Tableau 43 : Analyses ATG, SEC et DSC réalisées sur des échantillons de PA6 et de PEA6 polymérisés 30 minutes à différentes températures	121
Tableau 44 : Propriétés chimiques et rhéologiques des résines époxy	142
Tableau 45 : Enthalpie de réaction et viscosité initiale des résines réticulées avec la MXDA	143
Tableau 46 : Propriétés des mélanges DGEBA DER 332 + durcisseur	144
Tableau 47 : Enthalpie de polymérisation des formulations DER 332 MXDA/Jeffamine D2000	147
Tableau 48 : Evolution des propriétés des mélanges « mère » et « fille » lors de la prépolymérisation de la formulation DER 332 - MXDA	148
Tableau 49 : Evolution des propriétés des mélanges mère et fille lors de la prépolymérisation de la formulation DER 332 – Jeffamine D400	150
Tableau 50 : UCST de la formulation DER 332 Jeffamine EDR 148 suivant le taux en PEI (en pcr) et la rampe de température de polymérisation depuis 25°C	155
Tableau 51 : Propriétés comparées des formulations époxy rotomoulées (DGEBA DER 332 + durcisseur) ...	172
Tableau 52 : Qualité des pièces rotomoulées de différentes masses (DER 332 + durcisseur en rotation 10/7 rpm)	176
Tableau 53 : Tableau de processabilité de la formulation DER 332 + Jeffamine D400 en rotation 10/7 rpm (t_{SBR} / t_{gel} / η_{SBR})	177
Tableau 54 : Tableau de processabilité de la formulation DER 332 + MXDA en rotation 10/7 rpm (t_{SBR} / t_{gel} / η_{SBR})	177
Tableau 55 : Qualité de la pièce suivant la vitesse des axes (DER 332 MXDA - 540g - 60°C)	185
Tableau 56 : Qualité de la pièce suivant la vitesse des axes – Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 550g - 110°C	186
Tableau 57 : Résultats des tests hydrauliques réalisés sur les liners époxy	196
Tableau 58 : Evolution de la densité des formulations lors du procédé	201
Tableau 59 : Paramètres du Speedmixer® pour le mélange et le dégazage des époxy	220

Glossaire

CHT : diagramme de phase Current Heating Temperature
CLA : caprolactame
CLO : caprolactone
 C_p : capacité calorifique
CTT : diagramme de phase Conversion - Température – Transformation
DCPD : dicyclopentadiène
DDM : diamino diphényle méthane
DMF : diméthylformamide
DSC : calorimétrie différentielle à balayage
EP : polyépoxyde
HFiP : hexafluoroisopropanol
IR : indice de réfraction
IRTF : infrarouge à transformée de Fourier
k : constante de vitesse de réaction
MAM : copolymère poly(méthyl méthacrylate-b-butyl acrylate-méthyl méthacrylate)
MDA : 4,4'-méthylène dianiline
MFI : indice de fluidité
MXDA : méta-xylylène diamine
P : pression
PA6: polyamide 6
PCL / PCLO : polycaprolactone
pcr : parts pour cent parts de résine
PDCPD : polydicyclopentadiène
PEA6 / Poly(CLA-co-CLO) : polyesteramide 6 / poly(caprolactame-co-caprolactone)
PEEK : poly éther éther cétone
PEGMA : polyéthylène greffé anhydride maléique
PEI : polyétherimide
PES : polyéthersulfone
PB : polybutadiène
PbA : polybutylacrylate
PLA : acide polylactique
PMMA : polyméthacrylate de méthyle
PS : polystyrène
PSA : polysulfone
r : ratio des vitesses des axes
R : constante des gaz parfaits
 R_b : rayon de la bulle
RIPS : séparation de phase induite par une réaction
ROMP : métathèse de polymérisation par ouverture de cycle
ROP : polymérisation par ouverture de cycle
RMN : résonance magnétique nucléaire
rpm : rotation par minute
SBM : copolymère poly(styrène-b-butadiène-b-méthyl méthacrylate)
SEC : chromatographie d'exclusion stérique
t : temps
T : température
TD : thermodurcissable
TETA : triéthylènetétramine
 T_f : température de fusion
 T_g : température de transition vitreuse
 T_{g0} : température de transition vitreuse à l'état initial (avant réaction)
 $T_{g\infty}$: température de transition vitreuse à l'état final (100% de conversion)
TGDDM : tétraglycidyl diamino diphényle méthane
THF : tétrahydrofurane
TP : thermoplastique
TTT : diagramme de phase Temps - Température - Transformation
US : ultrason
UV : ultraviolet

V : volume
 v_1 : vitesse de l'axe primaire
 v_2 : vitesse de l'axe secondaire
x : fraction massique
 X_c : taux de cristallinité
XLPE : polyéthylène réticulé (crosslinked polyethylene)

α : conversion
 da/dt : vitesse de réaction
 η : viscosité
 θ : demi-angle de diffraction X
 γ : tension interfaciale
 ΔG : énergie libre
 ΔH : enthalpie
 ΔS : entropie

Introduction générale

Face à la diminution des ressources fossiles et à la hausse des besoins énergétiques mondiaux, l'hydrogène s'impose comme le futur vecteur d'énergie à travers la pile à combustible. Néanmoins, la création d'une filière hydrogène performante nécessite la résolution de défis majeurs. En effet, comment cet hydrogène peut-il être produit, distribué et stocké avec un rendement énergétique effectif, à faible coût économique et environnemental tout en assurant la sécurité et la durabilité des installations ? La communauté scientifique internationale tente de répondre à chacune de ces problématiques en développant de nombreuses technologies parallèles, innovantes et concurrentielles.

A ce titre, le Laboratoire de Synthèse et Transformation des Polymères (LSTP) au CEA Le Ripault développe un réservoir de stockage d'hydrogène gazeux haute pression de type IV. Ce réservoir est constitué d'un liner interne polymère, barrière à l'hydrogène et d'une coque composite externe structurante lui permettant d'atteindre des pressions de service de 700 bar. Ces très hautes pressions permettent d'élever la densité de stockage et de limiter l'encombrement pour les applications automobile par rapport aux objets existants.

Le liner polymère de ce réservoir doit répondre à deux exigences principales. D'une part, le matériau doit satisfaire à un cahier des charges exigeant établi pour l'application comprenant notamment des propriétés thermomécaniques, de perméation à l'hydrogène, de fatigue, d'adhésion et de vieillissement. D'autre part, le liner doit pouvoir être fabriqué par un procédé maîtrisé et robuste incluant le surmoulage des connectiques métalliques du réservoir (Figure 1). La communauté scientifique a retenu le rotomoulage comme un des procédés de transformation possibles. Cependant, elle se heurte à la processabilité d'un polymère performant.



Figure 1 : Liner de réservoir de stockage de type IV avec surmoulage des embases

En effet, des polyéthylènes ont pu être rotomoulés par le procédé conventionnel comprenant la mise en forme après fusion puis recristallisation du polymère. Ce procédé est maîtrisé industriellement par un suivi thermique *in situ* de l'air interne du moule, cependant son cycle est très long et exige des températures très élevées. De plus, il limite le choix des matériaux aux polyoléfinés dont la perméation à l'hydrogène s'avère trop élevée et l'adhésion aux connectiques insuffisante.

Dans les années 1960 et par les études de Schneider [SCH 68], une évolution du procédé a vu apparaître le rotomoulage dit « réactif ». Dans ce cas-là, les monomères sont introduits liquides dans le moule et possèdent une viscosité bien plus faible que les polymères fondus équivalents. La polymérisation et la mise en forme sont alors simultanées ce qui limite les temps de cycle et les températures employés. De plus,

cette technologie est accessible à des nouveaux matériaux comme les polyamides, le PVC plastisol ou bien même les thermodurcissables. Cependant, leur processabilité s'avère très complexe et n'est acquise actuellement que par le retour sur expériences. Les études d'Harkin-Jones [HAR 92] ont montré que la qualité d'une pièce passe par la maîtrise de l'évolution de la viscosité de la matière pendant le procédé. En effet, cette viscosité subit deux influences interdépendantes et antagonistes que sont l'avancement de la réaction et la température. Dans sa thèse, Mounif [MOU 08] s'est appliqué à simuler numériquement l'écoulement en 2D d'un système époxy rotomoulé. Son système a mis en avant la complexité de l'écoulement mais il s'est limité à un système isotherme non évolutif. Récemment, Viale [VIA 09] a déconvolué les phénomènes cinétiques et rhéologiques par une étude chemiorhéologique réalisée ex situ. Il a ainsi établi les diagrammes TTT et CHT de formulations époxy et polyuréthane en y incluant les courbes d'isoviscosités. Cependant, il n'a pu établir de lien direct entre ces diagrammes et le procédé réel car l'évolution thermique de ses formulations exothermiques n'est pas linéaire.

Les études antérieures réalisées sur le rotomoulage réactif ont montré tout le potentiel de cette technologie pour la fabrication du liner de stockage notamment pour la grande versatilité des matériaux utilisables et formulables à façon. Cependant, jusqu'à maintenant aucun matériau ne répond dans sa totalité au cahier des charges de l'application ou ne possède une processabilité suffisamment robuste. Ainsi, cette étude consiste à évaluer le potentiel de systèmes réactifs pour le stockage hyperbare de l'hydrogène et à maîtriser leur processabilité par rotomoulage réactif.

La démarche a consisté dans un premier temps à évaluer le potentiel de la formulation développée par le CEA pour l'application par synthèse et analyse ciblée de ses propriétés physico-chimiques. Comme cette formulation est un dérivé du polyamide 6 (PA6), toutes ses performances ont été comparées au PA6 pur dans les mêmes conditions de synthèse par polymérisation anionique. De plus, il a été développé un système réactif innovant à base époxy-amine. Un travail de formulation a alors été entrepris sur ces matériaux en faisant varier les structures chimiques des précurseurs et des additifs. Il a ainsi pu être établi des relations entre les structures, les morphologies et les propriétés nécessaires à l'application.

Ces formulations subissent pendant le procédé réactif des transformations chimiques, ou physiques comme la polymérisation et la cristallisation pour les thermoplastiques ainsi que la gélification et la séparation de phase pour les thermodurcissables. Les cinétiques de ces transformations déterminent l'évolution de leur viscosité et donc leur aptitude à l'écoulement pendant le procédé. Ainsi, dans un second temps ces transformations ont été étudiées ex situ par analyse rhéocinétique dans des conditions de procédé simulé. L'influence des conditions opératoires critiques a été quantifiée sur toutes les formulations. Des relations entre les structures, les morphologies et la processabilité ont notamment pu être déterminées.

L'étape suivante a consisté à mettre en place un montage permettant de suivre in situ l'écoulement de la matière pendant le procédé de rotomoulage. Ce montage a été étudié en conditions opératoires variables sur les formulations innovantes retenues pour l'application définissant alors leurs fenêtres de processabilité. Des analyses croisées menées ex situ ont permis de remonter à la viscosité réelle de la matière en cours de transformation et d'apporter ainsi une compréhension scientifique aux différents régimes d'écoulement du procédé.

Etat de l'art

1 Systèmes réactifs

Afin de délimiter le sujet, l'étude bibliographique s'attache dans un premier temps à décrire les deux matériaux étudiés dans ce manuscrit : le polyesteramide 6 dérivé du polyamide 6 puis les polyépoxydes. Ces deux systèmes dits "réactifs" possèdent l'avantage de pouvoir être synthétisés par polyaddition dans un temps relativement court sans production de sous-produit. Cela permet de les polymériser pendant un procédé de mise en forme tel que le rotomoulage réactif.

1.1 Polyamide 6

1.1.1 Introduction

Les polyamides sont des polymères thermoplastiques techniques commercialisés depuis les années 30 contenant des fonctions amide (Figure 2) sur leurs chaînes principales. Selon les unités répétitives présentes entre les fonctions amide, ces polymères sont classés en homopolymères (PA 6 et PA 66) ou copolymères (PA 6 / 66 et PA 66 / 610). De même, les polyamides peuvent être classés selon leur taux de cristallinité : fortement cristallin (PA 46 et PA 66), faiblement cristallin (PA mXD6) ou amorphe (PA 6I).

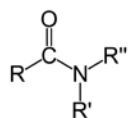


Figure 2 : Fonction amide

Le polyamide 6, communément appelé polycaprolactame, Nylon[®] 6 ou PA6 en raison des 6 carbones présents sur l'unité répétitive, est quant à lui classé dans les polyamides homopolymères aliphatiques fortement cristallins. Il se retrouve principalement dans les fibres textiles, les sutures médicales, les cordes d'instruments de musique, les composites (en tant que fibre ou matrice) ainsi que dans certaines pièces automobiles. Il est synthétisé par ouverture du cycle de l' ϵ -caprolactame (Figure 3).

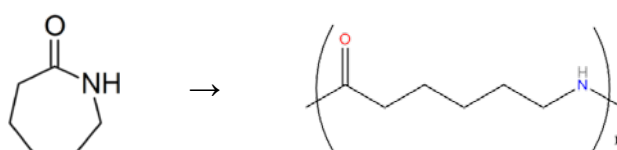


Figure 3 : L' ϵ -caprolactame (gauche) monomère du polyamide 6 (droite)

1.1.2 Synthèse

Deux voies de synthèse sont actuellement utilisées pour produire le polyamide 6. La polymérisation hydrolytique est généralement utilisée pour la fabrication des fibres mais également pour la production de granulés utilisés dans les techniques de transformation telles que l'injection ou l'extrusion. La polymérisation anionique, industriellement moins développée, est elle privilégiée pour les procédés réactifs (RIM, rotomoulage réactif, pultrusion réactive, infusion sous vide) permettant une polymérisation *in situ* pendant le procédé de transformation.

1.1.2.1 Polymérisation hydrolytique

La polymérisation hydrolytique, la plus courante est réalisée en autoclave (250°C, quelques bars) en présence d'eau. Cette polycondensation se déroule en deux étapes : l'eau initie la réaction par hydrolyse avec l'ouverture du cycle de caprolactame en formant l'acide aminocaproïque puis le polymère croît par réaction des acides aminés générés avec le cycle monomère [PIE 78]. Cette polymérisation nécessite des temps relativement longs (> 4 heures) et doit être suivie d'un lavage (extraction Soxhlet dans le méthanol) et du séchage du polymère.

1.1.2.2 Polymérisation anionique

1.1.2.2.1 Mécanisme réactionnel

La seconde voie de synthèse du PA6 est la polymérisation anionique en chaîne. Le système réactif consiste en un mélange A comprenant le monomère avec l'activateur et B contenant l'amorceur dissout dans le monomère. Les adjuvants les plus courants sont présentés dans la Figure 4 :

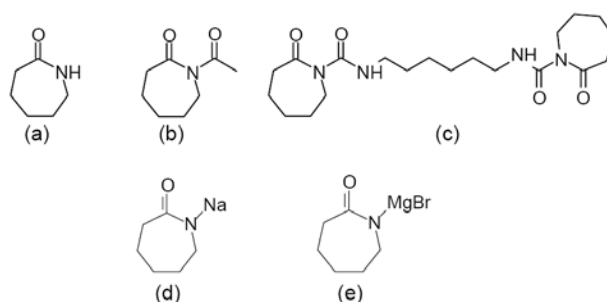


Figure 4 : Structures des réactifs courants du PA6 anionique

Monomère : (a) ϵ -caprolactame,

Activateurs : (b) N-acétylcaprolactame (activator0), (c) hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame (C20),

Amorceurs : (d) sodium caprolactamate (C10), et (e) caprolactame magnésium bromide (C1).

La réaction consiste en trois étapes [POP 87] décrites dans la Figure 5 :

- Formation de l'anion caprolactame par dissociation de l'amorceur et amorçage avec un complexe imide entre l'anion caprolactame et l'activateur,
- Propagation durant laquelle un anion est régénéré après addition de chaque monomère,
- Terminaison pour laquelle la charge négative est délocalisée de la chaîne en formation en raison d'une impureté protique présente dans le milieu.

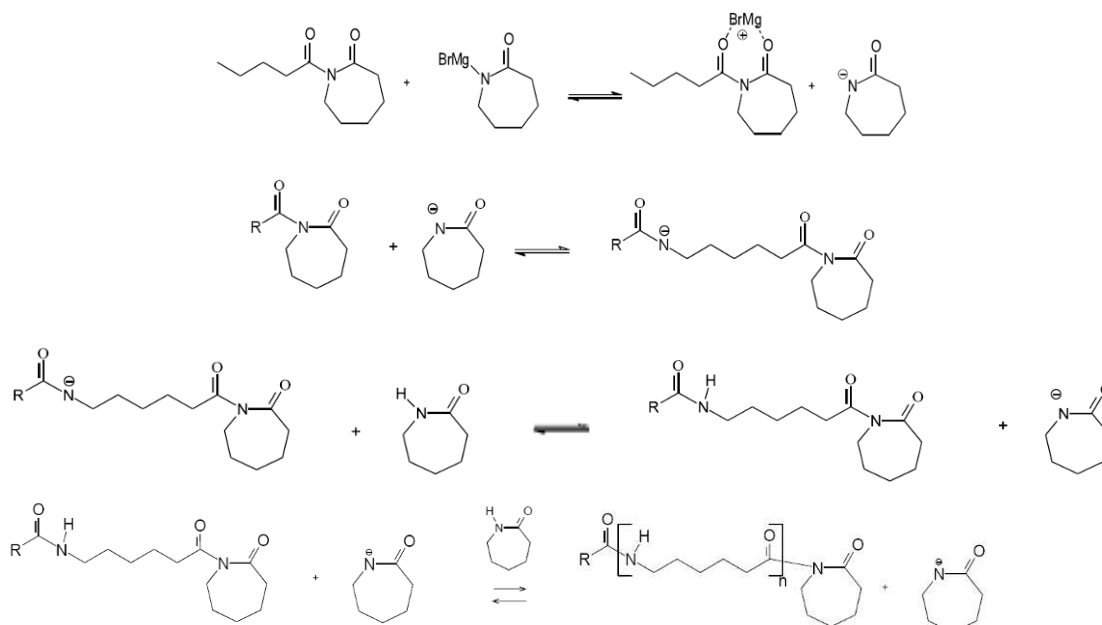


Figure 5 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique de l' ϵ -caprolactame

La polymérisation anionique du caprolactame en un polyamide 6 de haute masse molaire est une réaction réalisée généralement entre 130 et 190°C [OU 93]. En raison de sa nature anionique, la réaction est facilement terminée par des espèces donneuses de protons telles que l'eau [PHI 84]. Ainsi, le stockage des réactifs très hygroscopiques et le procédé doivent être conduits dans un environnement à l'humidité contrôlée. De plus, il est à noter que le caprolactame est sensible à l'oxydation aux températures du procédé. Dans des bonnes conditions de synthèse, des conversions finales jusqu'à 99,3% peuvent être obtenues entre 3 et 60 minutes suivant la température, le type et la quantité d'activateurs et d'amorceurs ajoutés [NIE 74]. Comme la polymérisation a lieu en dessous de la température de fusion, la polymérisation et la cristallisation sont simultanées résultant en un polymère fortement cristallin [NIE 74]. Les transformations sont exothermiques ($\Delta H_{\text{polymérisation}} = -166 \text{ J/g}$ et $\Delta H_{\text{cristallisation}} = -144 \text{ J/g}$) ce qui peut conduire à une augmentation de la température lors du procédé [NOV 93] [SCH 90].

1.1.2.2.2 Cinétique réactionnelle

Van Rijswijk et al [RIJ 06] ont étudié l'influence de la formulation sur la réactivité et les propriétés physiques. La combinaison amorceur - activateur est le paramètre fondamental jouant sur la vitesse de réaction car l'étape d'amorçage est la plus longue. La constante de dissociation de l'amorceur est faible à la température du procédé, ainsi peu d'anions sont générés. La vitesse de dissociation puis l'activité de l'amorceur diminue avec la taille du cation en raison de la chute du potentiel d'ionisation et d'une mobilité restreinte [POP 89]. De plus, la vitesse de réaction dépend fortement de la vitesse de formation du complexe entre l'amorceur et l'activateur. La Figure 6 montre la conversion en fonction du temps pour les quatre combinaisons efficaces. Le choix de l'activateur et de l'amorceur est souvent déterminé par le procédé de mise en forme. Ainsi, la combinaison C20-C1 est nécessaire pour des procédés longs sur des grandes surfaces telles l'infusion sous vide, qui requiert un temps suffisant à faible viscosité pour imprégner les fibres alors que la combinaison C20-C10 est requise pour des procédés de moulage rapide.

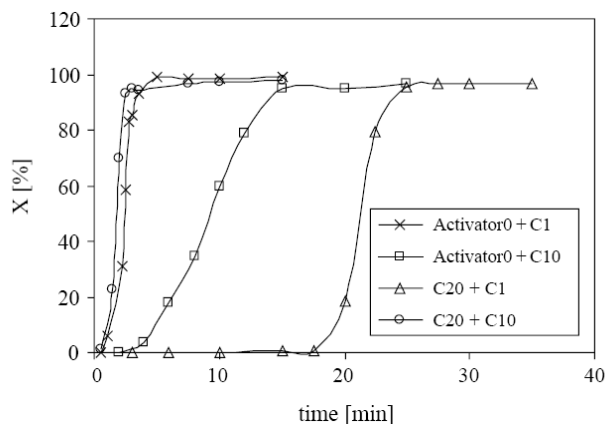


Figure 6 : Conversion en fonction du temps pour 4 combinaisons activateur-amorceur (0.6 mol% activateur, 0.6 mol% amorceur) polymérisé à 150°C [RIJ 06]

Au-delà de la combinaison utilisée, la concentration en espèces réactives joue un rôle prépondérant sur la vitesse de réaction. Elle peut être augmentée soit en haussant la quantité de moles par litre de résine ou en augmentant leur fonctionnalité. Pour des fonctionnalités de l'activateur inférieures ou égales à deux, le polymère est linéaire alors que pour des fonctionnalités plus élevées le polymère est branché (star-PA6). Le temps de reptation réduit dans le cas des polymères branchés provoque une baisse du point de fusion et augmente la vitesse de cristallisation. Cette dernière rentre alors en compétition avec la vitesse de polymérisation ce qui tend à diminuer la conversion finale. Les polymères semicristallins linéaires possèdent donc des propriétés mécaniques supérieures. Ainsi, afin d'augmenter le nombre d'espèces réactives et donc la vitesse de réaction, il faut augmenter la concentration d'activateur dans la résine sans dépasser une fonctionnalité de deux. En effet, la hausse de la quantité d'activateur augmente le nombre de points initiaux pour la croissance des chaînes ce qui a pour conséquence une vitesse de réaction plus élevée. Cependant, un nombre plus élevé de chaînes en croissance provoque forcément une diminution de la longueur finale de chaque chaîne (M_w) [UED 96]. Cela s'accompagne d'une décroissance de la ténacité [FOR 01] et pour les cas extrêmes (hautes concentrations) d'une baisse des températures de fusion et de transition vitreuse [YOU 91].

En ce qui concerne l'amorceur, il n'existe dans la littérature que des espèces monofonctionnelles. Lorsque sa concentration augmente dans le monomère, plus d'anions sont libérés et plus de complexes sont formés ainsi la vitesse de réaction augmente. Cependant, la hausse du taux d'amorceur dans la résine provoque la baisse du taux de conversion final. La première raison provient du fait que pour chaque molécule d'amorceur ajouté, un cation est introduit lequel devra être compensé électriquement par un anion caprolactame libre en fin de polymérisation. Ainsi cet anion caprolactame persistera et empêchera toujours un taux de conversion final de 100% [RIJ 04]. La seconde raison à un taux de conversion final plus faible avec un taux d'amorceur plus élevé est due à la hausse de la vitesse de réaction. En effet, cela augmente l'exothermie de la réaction et provoque une augmentation de la température du système ce qui défavorise l'équilibre de la réaction monomère \leftrightarrow polymère et provoque un taux résiduel de monomère plus élevé [DAV 97]. En effet, pour toute polymérisation en chaîne, il existe une température dite plafond (où $\Delta G = 0$) au-delà de laquelle la dépolymérisation l'emporte sur la polymérisation. Le caprolactame résiduel agit comme un plastifiant pour la matrice PA6 à un taux de conversion inférieur à 95% [CHO 96]. De plus, il est susceptible de diffuser dans la matrice jusqu'en surface ce qui

rendrait cette dernière pégueuse. Dans le cas d'un composite, il peut diffuser jusqu'à la surface des fibres ce qui conduit à une faible adhésion interfaciale [BOO 03].

La température de polymérisation joue de manière importante sur la vitesse de réaction. D'un côté, elle augmente la vitesse de réaction et de l'autre elle diminue la vitesse de cristallisation. Comme la polymérisation et la cristallisation se produisent simultanément, il existe une température optimale de polymérisation pour garder un temps de cycle le plus court possible. A des températures inférieures à 130°C, la cristallisation est tellement rapide, les cristaux peuvent piéger des espèces réactives ce qui provoque un faible taux de conversion et des performances médiocres. A des températures supérieures à 180°C, l'exothermie peut induire une augmentation de température pouvant atteindre le point de fusion du PA6. La morphologie (gros cristaux) et les propriétés ressembleront à un PA6 synthétisé par voie hydrolytique. Une polymérisation réalisée à 145-150°C conduira à la fraction cristalline la plus élevée, approximativement 50% [RIC 99]. Plus la phase cristalline est importante, plus faibles sont l'absorption d'eau et la ténacité et meilleurs sont la résistance chimique et le module [BUR 02]. Un recuit après polymérisation avec un refroidissement très lent peut permettre d'augmenter la fraction en phase cristalline et améliore l'homogénéité de la phase cristalline.

L'évolution de la viscosité lors de la polymérisation anionique du caprolactame a été mise en évidence par Barhoumi et al [BAR 09]. La Figure 7 indique que la hausse de viscosité caractéristique de l'augmentation de la masse molaire et donc de la conversion se produit d'autant plus tôt que la température de synthèse est élevée.

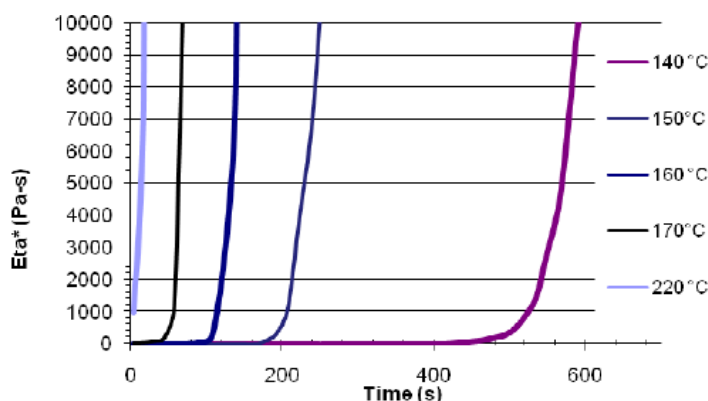


Figure 7 : Suivi rhéologique de la polymérisation anionique du caprolactame à plusieurs températures de synthèse (C1 4% + C20 4%) [BAR 09]

1.1.3 Morphologie

La régularité de la chaîne macromoléculaire permet une cristallisation élevée du PA6 qui peut atteindre jusqu'à 50%. Les chaînes se replient et s'orientent parallèlement pour former des lamelles, elles-mêmes organisées radialement en sphérolites à partir d'un site de nucléation (Figure 8). Les sphérolites croissent dans les trois dimensions jusqu'à se rencontrer les unes les autres avec un contour polygonal [MAG 01].

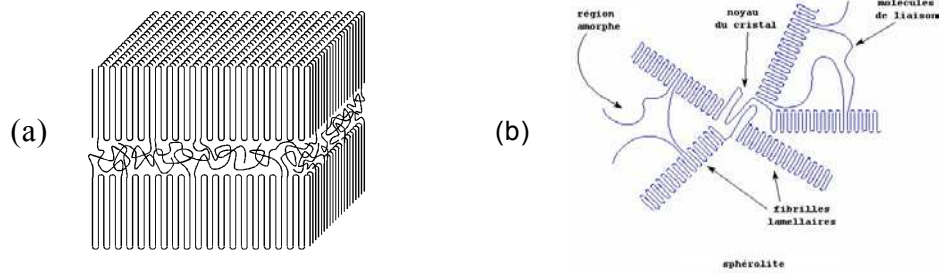


Figure 8 : (a) Lamelles cristallines formées à partir de chaînes repliées (forme idéalisée), (b) coupe d'une spérolite formée par croissance radiale des lamelles

Deux structures cristallines ont été caractérisées sur le PA6 : une phase α la plus stable et une phase γ thermodynamiquement moins stable [FOR 03]. La morphologie α provient de l'établissement de liaisons hydrogène entre l'hydrogène de l'amide (N-H) et le doublet non liant du carbonyle (C=O) entre chaînes antiparallèles. Pour la phase γ , une torsion de près de 60° des chaînes permet la formation de ces mêmes liaisons hydrogène entre chaînes parallèles. Ces conformations sont illustrées dans la Figure 9.

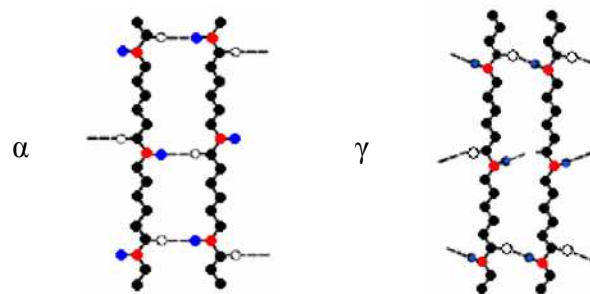


Figure 9 : PA6 en configuration antiparallèle α et parallèle métastable γ

La phase α est privilégiée en cas de refroidissement lent ou de recuit du polymère alors que la phase γ se retrouve pour des procédés induisant des contraintes élevées ou un refroidissement violent. Les propriétés des deux phases sont décrites dans le Tableau 1.

Phase	α [HOL 55]	γ [ARI 65]
Structure cristallographique	Monoclinique	Monoclinique
Paramètres du réseau	$a = 0,956$ nm	$a = 0,93$ nm
	$b = 1,724$ nm	$b = 1,67$ nm
	$c = 0,801$ nm	$c = 0,48$ nm
	$\beta = 67,5^\circ$	$\beta = 120^\circ$
Raies DRX (2θ)	20°	$10,7^\circ$
	$23,7^\circ$	$21,4^\circ$
Température de fusion	222°C	214°C
Densité	1,23	1,17

Tableau 1 : Propriétés des deux types de phases cristallines du PA6

D'autres phases ont été identifiées dans la littérature [ILL 72] [ROT 92] nommées α plissée, γ^* , α' et β présentant des structures désordonnées monocliniques ou pseudo-hexagonales avec des défauts d'empilement. Néanmoins, il a été montré que ce sont toutes des versions mésomorphes créées dans des conditions particulières telles qu'une trempe à l'état fondu ou une cristallisation froide. Un simple recuit de ces phases cristallines permet une transformation solide - solide vers les phases α ou γ [PEN 01].

Cette transformation appelée transition de Brill est visualisée par calorimétrie différentielle par un pic ou un décrochage endothermique en dessous de la température de fusion.

Toutes les irrégularités sur la chaîne macromoléculaire telles qu'un branchement, les fins de chaîne, les chaînes liens entre lamelles sont incapables de cristalliser et constitue la phase amorphe retrouvée dans l'espace interlamellaire. Pour un PA6, cette phase amorphe possède une densité de 1,08 et une température de transition vitreuse (T_g) vers 45°C.

1.1.4 Propriétés physiques

Les propriétés d'un PA6 synthétisé par voie anionique sont variables et dépendent de la masse molaire et du taux en monomère résiduel. Cependant, si la masse et la conversion sont très élevées, les propriétés d'un PA6 anionique sont comparables à un PA6 synthétisé par voie hydrolytique en conditions sèches et sont supérieures dans les environnements humides (Tableau 2). En effet, la cristallisation simultanée à la polymérisation anionique induit un fort taux de cristallisation avec des cristallites plus petites.

	Anionic PA-6		Hydrolytic PA-6	
	DAM	Conditioned ^a	DAM	Conditioned ^a
Tensile strength [MPa]	75	55	85	65
Flexural Modulus [GPa]	3.0	2.2	2.3	0.7
Elongation at break [%]	10	25	10	350
Density [g/cm ³]	1.14	1.14	1.15	1.14
Shore D	82	78	80	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

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

Tableau 2 : Propriétés comparées d'un PA6 sec ou humide synthétisé par voie anionique et hydrolytique [KOH 85]

Le PA6 cristallise beaucoup moins vite que les polyoléfines et permet d'obtenir des polymères à taux de cristallinité très variables. Ainsi, un PA6 à moins de 30% de cristallinité se déforme ductilement jusqu'à 70% d'allongement. Ces comportements se retrouvent notamment sur les films alimentaires double couche PA/PE. Inversement, des PA6 très cristallins (~50%) ont un comportement fragile avec des allongements à rupture inférieurs à 10%. Ces matériaux, à fort module d'Young et une haute contrainte à rupture, sont employés comme fibres dans les composites et dans les réservoirs d'essence pour leur haute imperméabilité aux molécules hydrophobes.

Le PA6 possède une résistance élevée aux acides et aux solvants. Cependant, en raison des nombreuses fonctions amide très hydrophiles dans la chaîne du polymère, le PA6 possède un taux de saturation en eau très élevé (jusqu'à 10%) [RAZ 85]. Cette eau plastifie la phase amorphe ainsi, la T_g vers 50°C en conditions sèches peut chuter jusqu'à des valeurs bien plus basses (Tableau 3) [DLU 02]. Cette modification entraîne une perte importante de la rigidité à température ambiante. Le matériau devient ductile avec une baisse significative du module d'Young et une augmentation de l'allongement à rupture jusqu'à plusieurs centaines de %. Au-dessus de 80°C, cette eau peut mener à un vieillissement chimique par hydrolyse [PUF 67].

Humidité relative (%)	Masse absorbée (%)	Tg (°C)
0	0,00	54
11	1,60	31
32	2,65	13
45	3,20	4
55	4,15	-2
75	5,90	-13
90	8,40	-20
100	10,00	-25

Tableau 3 : Influence de l'eau absorbée sur la Tg du PA6 [DLU 02]

Au-delà du recyclage thermique et mécanique communs à tous les thermoplastiques, le PA 6 offre la possibilité d'un recyclage chimique. En effet, une technologie développée par DSM permet de dépolymériser le PA6 en un caprolactame de première qualité pour un coût effectif [GLA 89][BOO 00].

Le PA 6 est un polymère aisément modifiable pendant ou après synthèse. L'ajout d'additif lors de la synthèse possède l'avantage d'une plus grande solubilité dans les monomères par rapport au polymère ou d'une plus faible viscosité pour la dispersion.

Actuellement, DSM Pays Bas, produit notamment une formulation permettant la synthèse d'un polyamide 6 copolymérisé avec un élastomère fonctionnalisé présentant ainsi une alternance de segments souples et rigides appelé Nyrim®. Ce polymère possède des propriétés thermiques analogues au PA6 mais avec une résistance à l'impact nettement améliorée et un retrait bien plus faible.

La polymérisation *in situ* pendant le procédé de mise en forme donne l'opportunité de charger le matériau par simple dispersion de ces charges dans le monomère de départ [MON 07]. Le PA6 est notamment reconnu pour sa bonne compatibilité avec les charges inorganiques et les argiles minérales. Ces charges permettent d'augmenter le module, la ténacité ainsi que les propriétés barrière. L'ajout de particules dans la matrice PA6 permet d'augmenter le module d'Young jusqu'à une certaine concentration au-delà de laquelle le module chute. En effet, cela s'explique par les deux effets contraires du renforcement du polymère d'un côté et la baisse de cristallinité de la matrice de l'autre. Avec un taux croissant de particules, la cristallisation de la matrice dans une structure γ est favorisée par rapport à la phase α [DEV 02]. La formation d'une phase α' à bas point de fusion et une phase α avec une taille réduite des cristallites a été également observée avec l'ajout d'additifs [OZD 04].

Une autre voie de modification du polyamide 6 industriellement employée est la copolymérisation du caprolactame avec une lactone. Cette synthèse produit alors un polyesteramide.

1.1.5 Polyesteramide

Les polyesteramides (PEA) sont des polymères dont la chaîne présente des fonctions amide et des fonctions ester. Ces matériaux prometteurs combinent les bonnes propriétés thermomécaniques et la processabilité aisée des polyamides avec la ductilité et la biodégradabilité des polyesters. Comme ils ont la particularité d'être biocompatibles et métabolisables sans danger, ils trouvent leurs principales applications dans les implants médicaux absorbables et les vecteurs de médicaments. La revue d'Okada [OKA02] liste les synthèses de polyesteramides par polycondensation ou par

ouverture de cycle (ROP). Nous nous intéresserons dans cette partie qu'à la copolymérisation par voie ROP anionique du caprolactame avec la caprolactone.

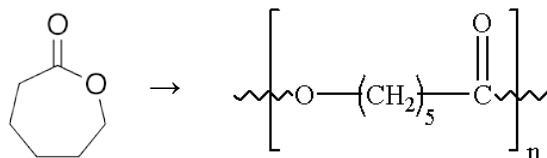


Figure 10 : l' ϵ -caprolactone (gauche) monomère de la polycaprolactone (PCL)

La caprolactone (CLO) est un ester cyclique susceptible de polymériser en chaîne par ouverture de cycle (Figure 10) [PIT 90]. La PCL possède des propriétés variables suivant sa masse molaire et sa cristallinité. Ainsi, le taux de cristallinité peut varier de 35 à 80 % pour des masses allant respectivement de 60 à 5 kg/mol. La température de transition vitreuse est de -57°C et la fusion se produit vers 60°C [AVE 00]. Son module d'Young est inférieur à 400 MPa et son allongement à rupture varie entre 600 et 1 000 %. La PCL est hydrophobe en raison des nombreux groupes méthylène présents dans son motif de base. Ainsi, son absorption d'eau à l'équilibre (23°C , 50% RH) se limite à 0,2 %.

L'ajout de caprolactone (CLO) dans la polymérisation anionique du caprolactame (CLA) produit un copolymère appelé poly(caprolactame-co-caprolactone) lequel sera appelé PEA6 dans ce manuscrit. Le mécanisme réactionnel a été discuté par Merna [MER 06] et Bernaskova [BER 04]. Le mécanisme de base de la synthèse du polyamide 6 est retrouvé. Cependant, l'ester cyclique (CLO) peut agir en tant qu'activateur indirect de la formation du 1^{er} centre actif de la copolymérisation. En raison de sa grande activité, le CLO est converti en PCL de faible masse molaire dès sa dissolution dans le CLA à des températures aussi faibles que 90°C (Figure 11). L'incorporation du CLA dans la chaîne nécessite quant à elle de plus hautes températures ($> 130^{\circ}\text{C}$). Le mécanisme de propagation classique rentre en concurrence avec des réactions de transacylation décrites dans la Figure 12 provoquant une répartition aléatoire des unités CLO et CLA dans la chaîne. Toutes les études portées sur ce copolymère annoncent une staticité à l'échelle macromoléculaire des unités CLA et CLO quel que soit la température de polymérisation ou la composition avec une seule température de fusion et une seule transition vitreuse [FAN 00][SCO 00].

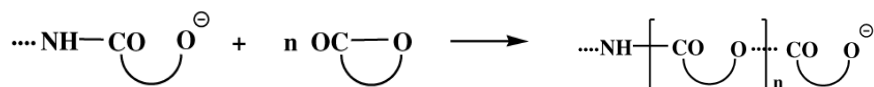


Figure 11 : Homopolymérisation du CLO dissous dans le CLA à 90°C [GOO 84]

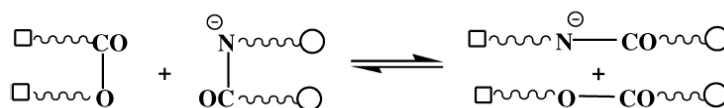


Figure 12 : Réaction de transacylation

L'ajout d'unités CLO dans la chaîne PA6 va considérablement pénaliser la cristallisation et donc modifier les propriétés finales. La température de fusion diminue avec l'augmentation en CLO jusqu'à une eutectique à 50°C à près de 75 % de CLO [GOO 84]. Cette évolution illustrée dans la Figure 13 se retrouve indépendamment de l'amorceur utilisé. Sur la même figure, on observe que la Tg du copolymère tend à suivre la loi des mélanges inverses (équation de Fox) avec la proportion en chacun des

monomères. Quelques études ont été réalisées sur l'évolution des propriétés avec le taux en monomères [CHR08][GOO 84]. Ainsi, le module d'Young diminue et l'allongement à rupture augmente avec un taux croissant en unité CLO. De même, l'absorption en eau diminue, liée à l'hydrophobie de la PCL et son incapacité à créer des liaisons hydrogène. La résistance à l'impact augmente avec un taux croissant en unité CLO dans la gamme 10 à 90 % mais est la plus faible pour les deux homopolymères en raison de leur haute cristallinité. La PCL étant plus cristalline que le PA6, sa résistance à l'impact est encore plus faible que celle du PA6.

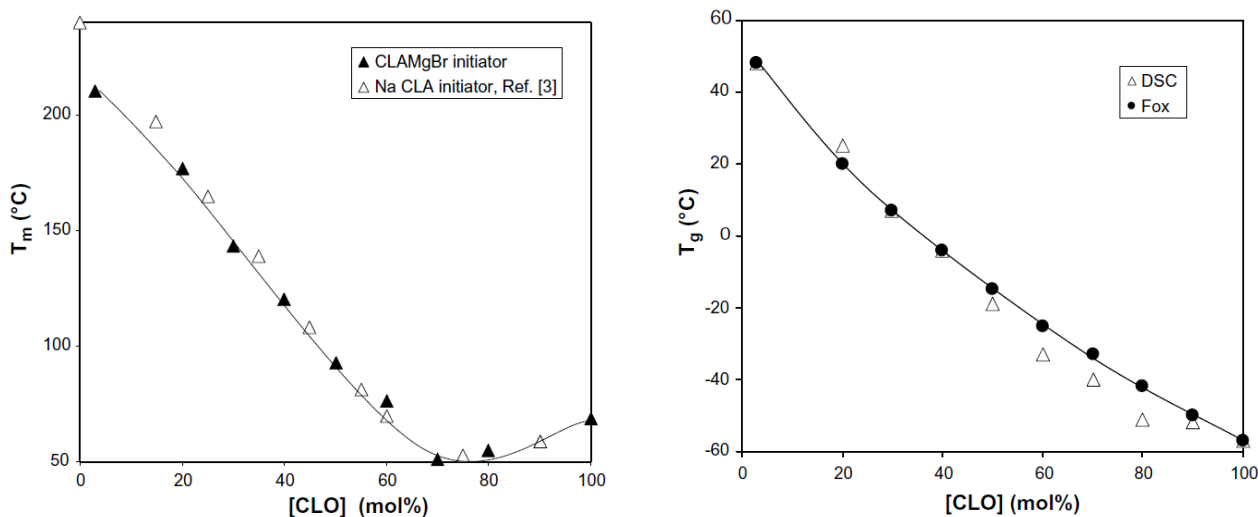


Figure 13 : Evolution de la température de fusion (T_m) et de la transition vitreuse (T_g) du poly(CLA-co-CLO) avec un taux croissant en CLO [CHR 08][GOO 84]

Toncheva et al [TON 11] ont synthétisé des polyesteramides poly(CLA-co-CLO) à partir d'oligomères (550 à 3200 g/mol) de PCL à fonctions téléchéliques réactives fondus dans le CLA lequel est polymérisé anioniquement. Ils obtiennent un copolymère linéaire statistique PEA6 avec une seule température de fusion et une seule température de transition vitreuse. Bien que les oligomères de PCL soient d'autant plus dégradables en température qu'ils sont courts, l'effet est inversé une fois qu'ils sont introduits dans la copolymérisation. Plus les blocs de PCL sont courts dans le copolymère, plus le copolymère est statistique, moins il se dégrade. Cependant, l'effet bénéfique de l'ajout de PCL sur la ténacité est d'autant plus important que les blocs de PCL sont longs à taux finaux égaux.

La PCL fait partie au même titre que le PLA (acide polylactique) ou le PGA (acide polyglycolique) des polyesters thermoplastiques aliphatiques. A ce titre, elle est dégradable soit en présence de micro-organismes lors d'une activité enzymatique soit par hydrolyse du fait de la réversibilité thermodynamique qui caractérise l'estérification. L'hydrophobie de la PCL et sa cristallinité élevée ralentissent nettement sa dégradation par hydrolyse en comparaison du PLA ou du PGA. Cependant, il a été montré qu'une copolymérisation de la PCL avec un monomère plus hydrophile tel le CLA pouvait accélérer sa dégradation en raison des diminutions combinées de l'hydrophobie et de la cristallinité [HUA 04][NOT 05]. D'après Pitt et al [PIT 90], la dégradation se manifeste dans un premier temps par une augmentation de la cristallinité du polymère en raison de la dégradation préférentielle de la phase amorphe par coupure de chaînes ; les chaînes devenant plus courtes, leur cristallisation est facilitée. Dans un second temps, les oligomères formés par coupure de chaînes ($\overline{M}_n < 5000$ g/mol) sont susceptibles de diffuser ce qui entraîne alors une perte de la masse du polymère et de ses propriétés mécaniques.

Chromcova et al [CHR 05] ont quant à eux étudié la dégradation en milieu aqueux biotique ou abiotique du copolymère synthétisé par voie anionique. Ils observent une diminution de la viscosité au cours du temps associée à une diminution de la masse molaire comme présenté sur la Figure 14. Cette perte de masse est d'autant plus importante que la température et/ou le taux en unités CLO augmentent. De même, la dégradation est bien plus rapide en milieu biotique.

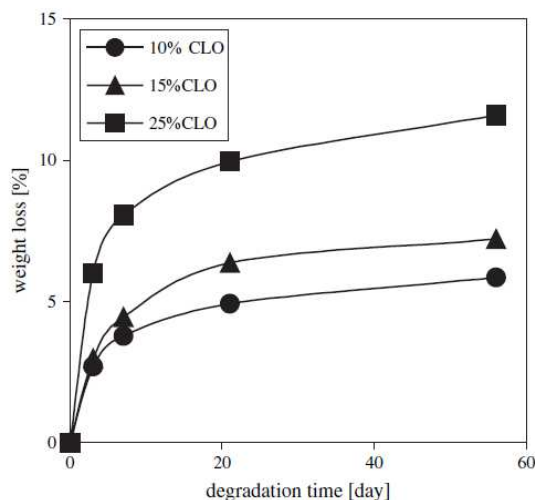


Figure 14 : Perte de masse enregistrée pour un poly(CLA-co-CLO) lors d'une dégradation hydrolytique abiotique (pH =7; 60°C) [CHR 05]

Il est à noter que pour la synthèse de polyesteramides par copolymérisation anionique, la caprolactone peut être remplacée par n'importe quelle lactone et le caprolactame par n'importe quel lactame [KOB 63][LUK 74][TON 11] (Figure 15). De manière générale, plus le cycle lactame est petit ou plus le cycle lactone est grand, plus le copolymère formé est rigide et possède une température de fusion élevée.

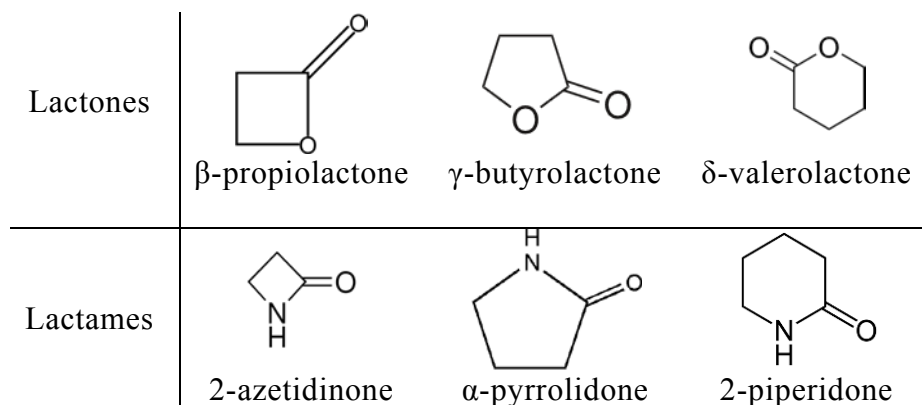


Figure 15 : Lactones et lactames utilisés dans la synthèse de polyesteramides par ouverture de cycle

1.1.6 Polyamides - Bilan

Le polyamide 6 est un polymère technique reconnu notamment pour sa résistance thermomécanique et ses propriétés barrières aux espèces apolaires. Sa synthèse par voie anionique permet sa transformation lors d'un procédé réactif tel que le rotomoulage. La maîtrise de la réaction via des conditions opératoires contrôlées constitue la principale difficulté pour obtenir un matériau robuste. La copolymérisation du caprolactame et de la caprolactone forme un polyesteramide conciliant la bonne processabilité du polyamide 6 avec la flexibilité des polyesteres.

1.2 Polyépoxydes

Les premières productions de polyépoxydes couramment appelés époxy, ont eu lieu simultanément aux USA et en Europe à la fin des années 30. Aujourd'hui, le large choix des précurseurs commercialement disponibles offre un grand éventail de propriétés pour les plasturgistes. Les époxy offrent une résistance mécanique élevée, un faible retrait, une excellente adhésion sur des substrats variés, une bonne isolation électrique ainsi qu'une incomparable résistance chimique et thermique. Ainsi, ils s'imposent dans des applications diverses telles que les peintures, les adhésifs, l'enrobage de composants électroniques ainsi que les composites. La polymérisation est effectuée soit par polycondensation de la résine époxy avec un durcisseur nucléophile soit par homopolymérisation de la résine époxy grâce à un catalyseur ionique. La première voie de synthèse, la plus répandue est détaillée ci-après.

1.2.1 Synthèse par polycondensation

Les groupements époxyde réagissent avec les amines, les anhydrides, les phénols, les isocyanates ou les acides. Le mécanisme réactionnel de l'époxy avec l'amine [LUN 75], le comonomère (appelé durcisseur) le plus communément utilisé, est présenté dans la Figure 16. La réaction d'un cycle oxyrane/époxy avec une amine primaire conduit à la formation d'un alcool secondaire et d'une amine secondaire laquelle réagit avec un autre cycle époxy créant une amine tertiaire et un nouvel alcool secondaire [DUS 75].

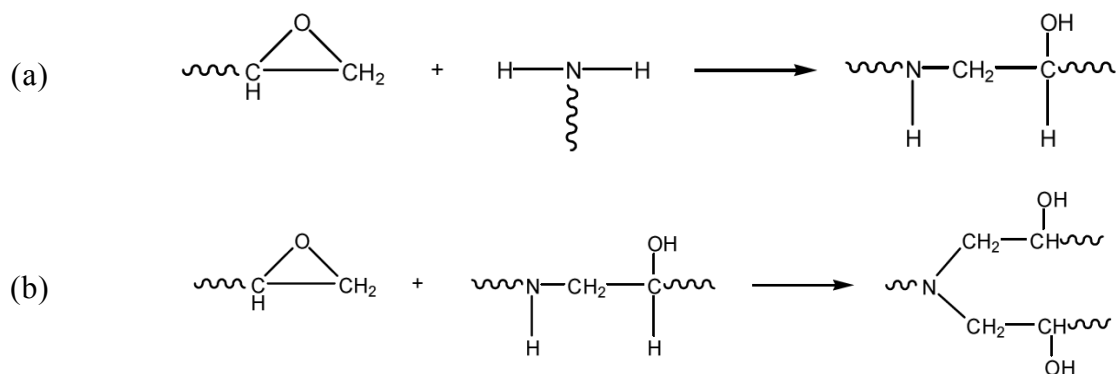


Figure 16 : Réaction d'un cycle époxy avec (a) l'amine primaire puis (b) l'amine secondaire [DUS 75]

Un réseau tridimensionnel se forme si la résine époxy ou le durcisseur possède une fonctionnalité supérieure à deux. Les groupements hydroxyle catalysent la réaction par la formation d'un complexe lequel facilite l'attaque nucléophile de l'amine sur l'époxy [HOR 70]. Comme des alcools secondaires sont continuellement générés, la réaction époxy-amine est dite auto-catalysée [PAS 02].

Aucune réaction secondaire ne se produit si la concentration molaire en époxy est inférieure ou égale à la concentration molaire en hydrogène des groupements amine. Ainsi, la réaction époxy-amine est particulièrement adaptée à la synthèse de réseau modèle identique à celui présenté en Figure 17.

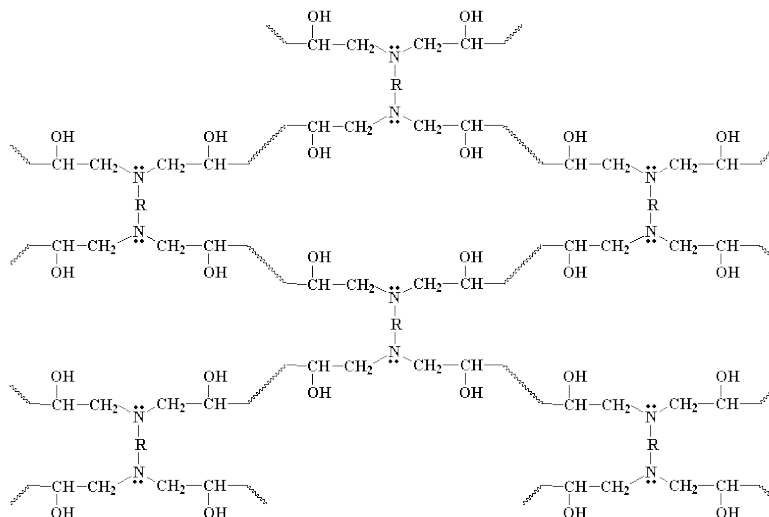


Figure 17 : Réseau tridimensionnel époxy-amine modèle

Cependant, si l'époxy est en excès ou si la réactivité de l'amine secondaire est faible, l'époxy est alors susceptible de réagir avec la fonction hydroxyle [RIC 86]. Cette réaction d'éthérification (Figure 18) possible seulement au-delà de 150°C peut rentrer en compétition avec les deux réactions précédentes et modifier ainsi la cinétique de réaction et le réseau chimique formé.

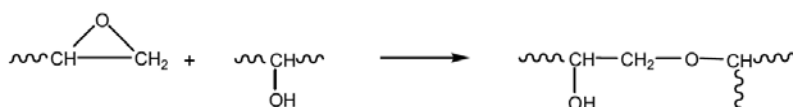


Figure 18 : Réaction d'éthérification des fonctions hydroxyles par l'époxy [RIC 86]

1.2.2 Modélisation et suivi expérimental de la cinétique de polycondensation

Le modèle cinétique communément utilisé pour les thermodurcissables et notamment les polymérisations époxy-amine en conditions isothermes est celui décrit par Kamal-Sourour [SOU 76] :

$$da / dt = (k_1 + k_2 a^m)(1-a)^n$$

Avec α la conversion, da / dt la vitesse de réaction, m et n les ordres de la réaction, k_1 la constante de la réaction catalysée par les espèces déjà présentes, k_2 la constante de la réaction catalysée par les fonctions hydroxyle créées. Il est entendu que les constantes k suivent une loi d'Arrhenius avec la température. Ce modèle suppose que seule la réaction époxy + amine peut se produire et que cette dernière est catalysée par les fonctions hydroxyle créées et initialement présentes ou n'importe quelle impureté acide. Aucune différence de réactivité n'est suggérée entre l'amine primaire et l'amine secondaire. Le modèle est couramment simplifié en supposant une cinétique d'ordre 2 ($m+n=2$). Dans cette forme, l'équation ne tient pas compte du fait que la réaction devient contrôlée par la diffusion lorsque la T_g du système en croissance approche la température de réaction. Ainsi, Musto et al [MUS 99] ont préconisé la substitution du terme $(1 - \alpha)$ par $(\alpha_{\max} - \alpha)$ où α_{\max} correspond à la conversion maximale atteinte à la température considérée.

Expérimentalement, de nombreuses méthodes sont utilisées afin de suivre la conversion de systèmes réactifs en conditions iso-ou anisothermes [HAL 09].

Par exemple, la conversion α est souvent déterminée par calorimétrie [BAR 85] avec le suivi de l'exotherme de la réaction tel que lors d'une analyse discrète :

$$\alpha = (\Delta H_0 - \Delta H_t) / \Delta H_0$$

avec ΔH_0 l'enthalpie de réaction totale et ΔH_t l'enthalpie résiduelle de l'échantillon au temps t . Lors d'un suivi continu, le flux de chaleur mesuré par DSC peut être intégré tel que :

$$dH/dt = \Delta H_0 d\alpha/dt.$$

avec $d\alpha/dt$ la vitesse de réaction, ΔH_0 l'enthalpie de réaction totale, dH/dt l'intégrale de l'exotherme de la réaction.

Cependant, cette méthode n'est pas bien adaptée à une analyse en conditions isothermes. En effet, si la température de l'isotherme est trop faible, la réaction est très lente et l'exotherme possède une faible amplitude ainsi le rapport signal sur bruit est faible. Inversement, si la température est très élevée, il est très difficile d'équilibrer la température du calorimètre avant que la réaction n'est significativement débutée.

La calorimétrie est particulièrement adaptée pour les analyses dynamiques lors d'une rampe en température linéaire. Néanmoins, la ligne de base pour l'intégration est souvent choisie comme une ligne droite bien que la capacité calorifique (C_p) du système tend à diminuer lorsque l'on passe d'un liquide à un gel puis à un solide vitreux. Une analyse en DSC modulée est plus rigoureuse et est capable de distinguer les effets de l'exothermie de réaction et de la variation de C_p du système.

De même, la conversion peut être mesurée par spectrométrie IRTF en moyen infrarouge (4000 à 400 cm^{-1}) tel que :

$$\alpha = (A_{e0} - A_{et}) / (A_{r0} - A_{rt})$$

avec A_{et} et A_{e0} les aires du pic correspondant à la vibration du cycle oxirane (915 cm^{-1}) au temps t et au temps initial respectivement, A_{rt} et A_{r0} les aires d'un pic de référence indépendant de la réaction au temps t et au temps initial respectivement. La référence est communément choisie à 550 cm^{-1} dont le pic correspond à la vibration des liaisons du groupement phényle. Les aires des pics sont parfois remplacées par leur hauteur ou la largeur à mi-hauteur. La même analyse peut être conduite dans le proche infrarouge ou par spectroscopie Raman [MER 10].

D'autres méthodes de suivi sont parfois rencontrées telles que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) afin de suivre les concentrations en fonctions réactives et/ou produites, la Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) pour le suivi des masses molaires de la fraction soluble.

De même, la conversion peut être calculée indirectement par le suivi des propriétés rhéologiques du système réactif par rhéométrie [CAN 10]:

$$\alpha = (G'_t - G'_0) / (G'_\infty - G'_0)$$

où G'_∞ est la valeur de G' à la fin de la réaction proportionnelle à la densité de réticulation, G'_0 la valeur de G' au début de la réaction et G'_t la valeur de G' au temps t .

Enfin des mesures ultrasonores [VIA 09][RAN 94] ou diélectrométriques [CHA 01][FRI 98] peuvent être menées afin de suivre les propriétés acoustiques ou électriques du système réactif pendant la polymérisation. Elles permettent d'évaluer respectivement la mobilité moléculaire et ionique. Ces méthodes s'apparentent à des mesures rhéologiques avec une fréquence de sollicitation plus élevée. Un étalonnage permet de remonter à la conversion du système en fonction du temps. Ces techniques

sont très efficaces afin de mettre en évidence les transitions critiques du matériau (sauf la gélification non identifiable lors d'un suivi diélectrique).

1.2.3 Transformations en cours de polymérisation

Pendant la polymérisation d'un système thermocurcissable, le système réactif initialement liquide est susceptible de rencontrer les transitions suivantes : la gélification, la vitrification et/ou une séparation de phase induite par la réaction.

1.2.3.1 Gélification

La gélification correspond à une transition critique irréversible à partir de laquelle la macromolécule en formation percole dans le volume réactionnel. La gélification n'a de manière générale aucune influence sur la cinétique de la réaction car la cinétique est indépendante de la viscosité lorsque l'on se trouve au-dessus de T_g . La conversion au gel est déterminée par l'équation de Macosko Miller [MIL 76] pour chaque système suivant la fonctionnalité des réactifs et de leur stœchiométrie tel que :

$$\alpha_{gel} = [r (f_e - 1)(f_a - 1)]^{-1/2}$$

Avec α_{gel} la conversion au gel, f_e la fonctionnalité de l'époxy, f_a la fonctionnalité de l'amine et r le rapport stœchiométrique amine/époxy.

Dans le cas de systèmes époxy/amine, si l'hydrogène de l'amine secondaire est moins réactif que celui de l'amine primaire, la conversion au gel augmente par rapport à la théorie car des structures linéaires sont préalablement formées.

Macroscopiquement, la gélification est caractérisée par une transition sol-gel (Figure 19). Elle est couramment déterminée lors d'une analyse rhéologique dynamique selon divers critères d'identification listés dans le Tableau 4.

<p style="text-align: center;">Viscosité = 10^3 ou 10^4 Pa.s</p> <p style="text-align: center;">Viscosité tend vers ∞ avec apparition d'une réponse élastique</p> <p style="text-align: center;">$G' = G''$ ou $\tan \delta = 1$</p> <p style="text-align: center;">Croisement de tangente G'' à 10kPa et la ligne de base $G' = 0$</p> <p style="text-align: center;">Indépendance de $\tan \delta$ en fréquence</p>

Tableau 4 : Critères d'identification de la gélification [HAL 09][WIN 81][HAL 94]

Néanmoins, la détermination du point de gel par rhéocinétique (ou chémiorhéologie) s'appuyant sur la théorie de la percolation (lois d'échelle avec autosimilarité des architectures) obéira à une dépendance simultanée de G' et G'' (modules de cisaillement de conservation et de perte respectivement) proportionnel à ω^n , c'est-à-dire une non-dépendance de $\tan \delta$ avec la fréquence (ω) à t_{gel} .

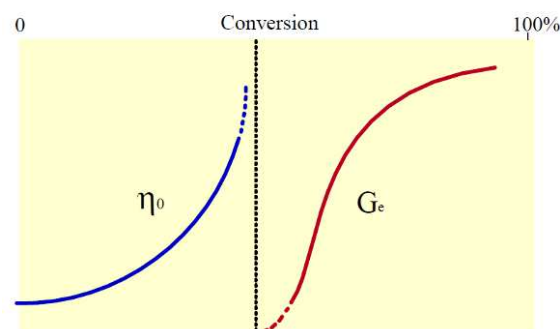


Figure 19 : Evolution de la viscosité (η_0) et du module de cisaillement de conservation (G_e) avec la conversion (ligne noire : gélification)

Pour un procédé de transformation réactif, la mise en forme de la pièce doit être terminée avant la gélification. Cela ne peut être accompli que par un cycle thermique approprié qui tient compte de l'évolution rhéocinétique du système formulé.

1.2.3.2 Vitrification

Durant la polymérisation d'un système époxy-amine, la T_g du système augmente avec la conversion en raison de l'augmentation de la masse molaire et de celle de la densité de réticulation (Figure 20). L'évolution de la T_g a été modélisée par Di Benedetto [NIE 69] puis modifié par Pascault et Williams [PAS 90] :

$$(T_g - T_{g0}) / (T_{g\infty} - T_{g0}) = \lambda \alpha / [(1 - (1 - \lambda) \alpha)]$$

où T_{g0} est la température de transition vitreuse du système initial, $T_{g\infty}$ la température de transition vitreuse du réseau entièrement converti, α la conversion et $\lambda = \Delta C_{p\infty} / \Delta C_{p0}$ est le ratio des chaleurs spécifiques des échantillons entièrement convertis et initiaux respectivement.

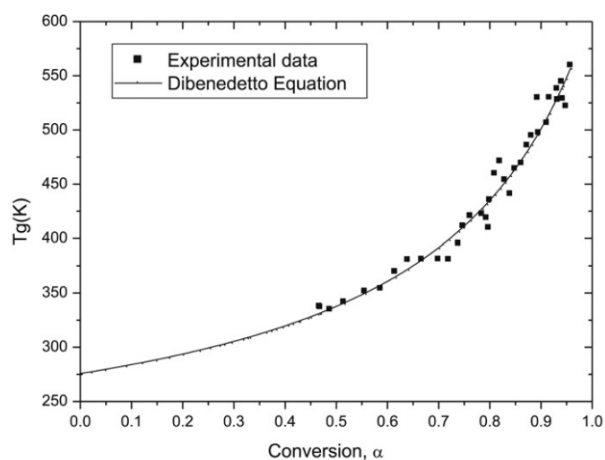


Figure 20 : Evolution expérimentale et modélisée par DiBenedetto de la T_g avec la conversion [ZHA 10]

Lorsque cette T_g atteint la température de la réaction, le système passe de l'état caoutchoutique à l'état vitreux : c'est le phénomène de vitrification. Elle provoque une chute dramatique de la cinétique de réaction voire un arrêt complet si $T < T_g - 30^\circ\text{C}$ car la cinétique de réaction devient contrôlée par la diffusion des espèces réactives. Il devient donc nécessaire de dévitrifier en augmentant la température du système au-delà de $T_{g\text{ gel}}$ pour gélifier et au-delà de $T_{g\infty}$ pour terminer la réaction.

La vitrification est difficilement identifiable car comme la température de transition vitreuse, elle dépend du temps d'observation et de la fréquence de sollicitation. En mécanique dynamique, la vitrification est couramment associée au maximum du pic de $\tan \delta$ à 1Hz ou au maximum de G'' à 1Hz également.

1.2.3.3 Séparation de phase induite par la réaction (RIPS)

Beaucoup de formulations époxy incluent des modifiants tels que des thermoplastiques, des cristaux liquides ou des agents moussants lesquels sont souvent miscibles avant la réaction mais se séparent de la matrice créant une phase dispersée lors de la polymérisation. Cette séparation de phases, appelée RIPS (*Reaction Induced Phase Separation*) [WIL 97] est due à l'augmentation de la masse molaire et de la densité de réticulation en phase pré-gel. Le passage d'un mélange monomère-polymère à un mélange polymère-polymère exclue les conformations possibles. Ce phénomène

d'exclusion diminue l'entropie de mélange (ΔS_m) et augmente ainsi l'énergie libre de mélange (ΔG_m) tendant vers la miscibilité partielle :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

En effet, si ΔG_m est positif, le système est immiscible et une séparation de phases intervient. La condition inverse ($\Delta G_m < 0$) n'est cependant pas suffisante pour assurer la miscibilité totale.

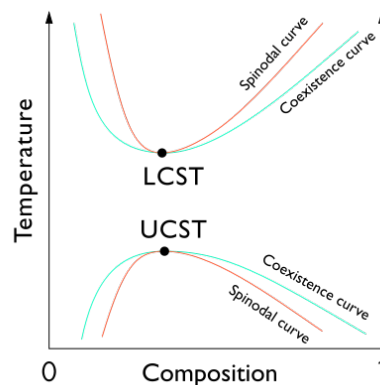


Figure 21 : Séparation de phase en dessous de l'UCST (upper critical solution temperature) ou au dessus de la LCST (lower critical solution temperature)

La RIPS est employée pour produire des morphologies particulières adaptées à l'application : augmenter la ténacité, générer une réponse optique sous champ électrique ou pour produire un matériau poreux après l'élimination du modifiant dans la phase dispersée co-continue. Le type de morphologie formée ainsi que ses dimensions dépendent principalement du type de modifiant, de sa concentration et du cycle thermique de polymérisation. En effet, si la vitesse de polymérisation est largement supérieure à la vitesse de séparation de phase, aucune séparation de phase ne se produit jusqu'à atteindre la courbe spinodale (Figure 21). Une morphologie monophasique ou co-continue est alors attendue. Inversement, si la vitesse de séparation de phase est nettement supérieure à la vitesse de polymérisation, le système est à l'équilibre en tout point et sépare de phase par nucléation-croissance dès qu'il atteint la courbe binodale. La morphologie est alors nodulaire et est fixée par la gélification. Plus l'additif possède un volume molaire important, plus il est susceptible de présenter une RIPS à faible conversion et à faible concentration. De même, si le volume molaire augmente, il sera d'autant plus susceptible d'inverser les deux phases à faible concentration et faible conversion [WIL 97].

La séparation de phases peut être suivie par turbidité (point de trouble). En effet, avant la séparation de phase, le mélange est miscible et donc transparent. Dès la séparation de phase, le mélange devient turbide en raison de structures non miscibles aux dimensions de l'ordre des longueurs d'onde du visible.

1.2.4 Diagrammes de phases

Les trois transitions possibles lors de la polymérisation (gélification, vitrification et séparation de phase) sont toutes les trois influencées par l'histoire thermique. Il est donc possible de placer ces trois événements sur un diagramme temps-température-transformation (TTT) lors d'une polymérisation isotherme [GIL 86] ou sur un diagramme *continuous heating temperature* (CHT) pour un cycle anisotherme avec une rampe de température linéaire [WIS 91]. L'axe du temps sur un TTT peut être remplacé par le taux de conversion (ou bien même la température de transition vitreuse). Les diagrammes conversion-température-transformation (CTT) sont couramment employés

pour comparer deux formulations. Ces diagrammes de phases constituent un outil essentiel à la mise en forme des thermodurcissables afin de déterminer les fenêtres de processabilité de chaque formulation réactive (Figure 22).

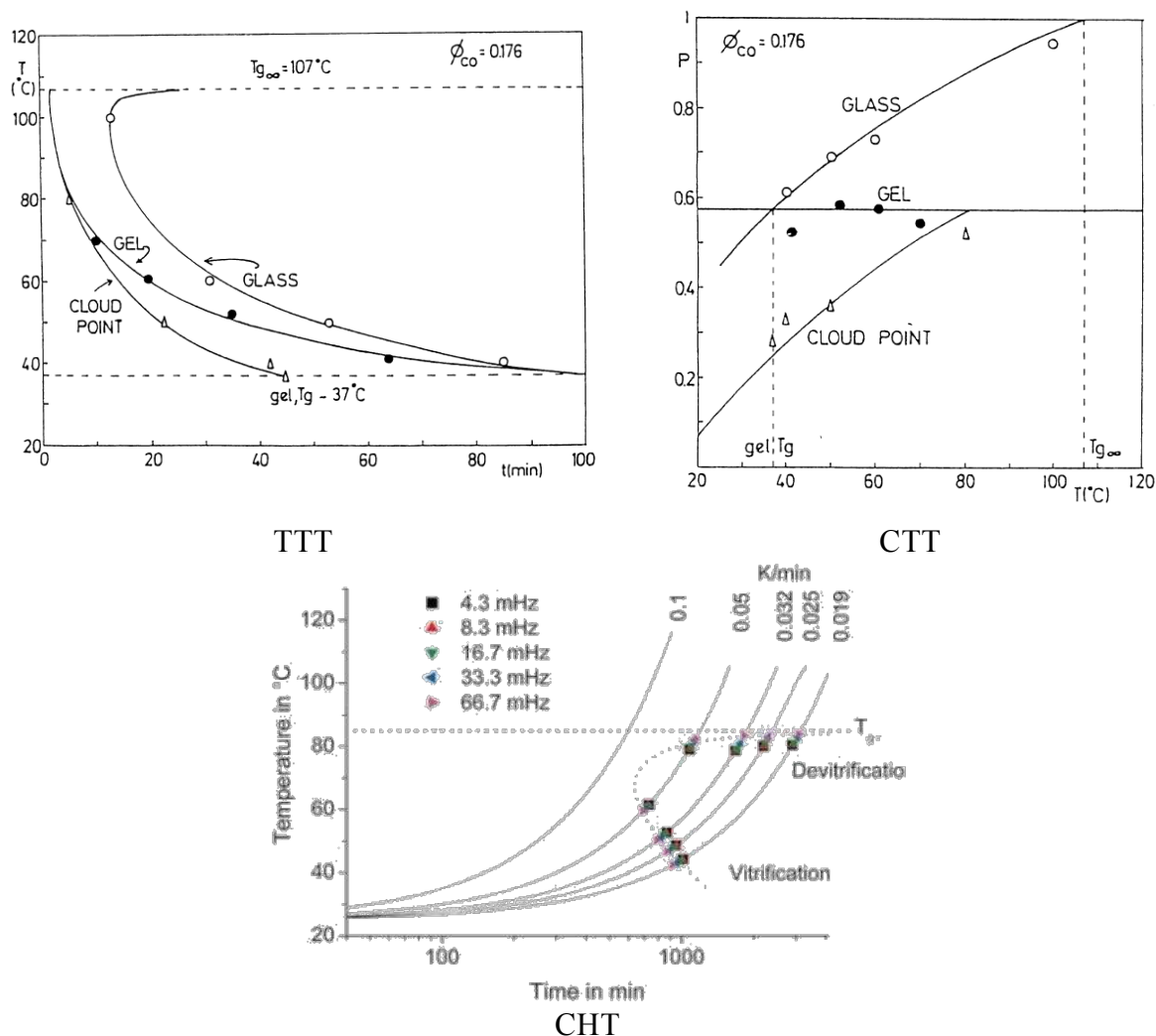


Figure 22 : Diagrammes de phases TTT, CTT, CHT [RUS 93]

1.2.5 Formulations

Une formulation époxy est constituée d'une résine époxy ou d'un mélange de résines, d'un durcisseur ou d'un mélange de durcisseurs et enfin d'additifs. Les chimistes ont mis à disposition un nombre très important de produits réservés aux formulations époxy. Leur choix dépend de l'application visée et donc des propriétés finales requises ainsi que du procédé de transformation en termes de forme, de réactivité ou de viscosité.

1.2.5.1 Résine époxy (prépolymère)

Près d'une dizaine de résines époxy différentes sont disponibles commercialement. Elles diffèrent par leur synthèse, leur forme (fluide, visqueux ou solide), leur fonctionnalité (2 à 6 fonctions époxy par molécule), leurs masses équivalentes (masse de résine par unité époxyde de 150 à 1 000 g/mol) et leurs performances une fois réticulées. Leurs propriétés sont comparées dans le Tableau 5. Ainsi, les résines novolaques sont principalement choisies pour les applications à hautes températures en raison de la forte densité de réticulation à laquelle elles conduisent et leur aromaticité et

les diglycidyl éther de bisphénol F (DGEBF) ou les cycloaliphatiques pour des procédés de transformation nécessitant de très faibles viscosités. Néanmoins, le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) est privilégié dans la majorité des cas car son coût est moindre par rapport aux autres résines. Sa synthèse à partir d'épichlorhydrine et de bisphénol A (Figure 23) permet d'obtenir diverses formes d'un liquide à faible viscosité jusqu'à un solide pour les degrés de condensation les plus grands. Comme il est montré sur la Figure 24, la viscosité de la DGEBA diminue fortement avec la température comme la plupart des résines époxy. Elle possède l'avantage d'être réactive à température ambiante.

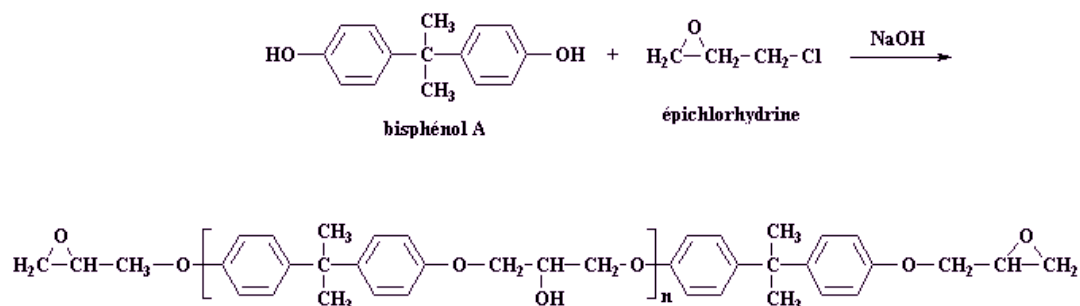


Figure 23 : Synthèse de la résine époxy DGEBA à partir du bisphénol A et de l'épichlorhydrine

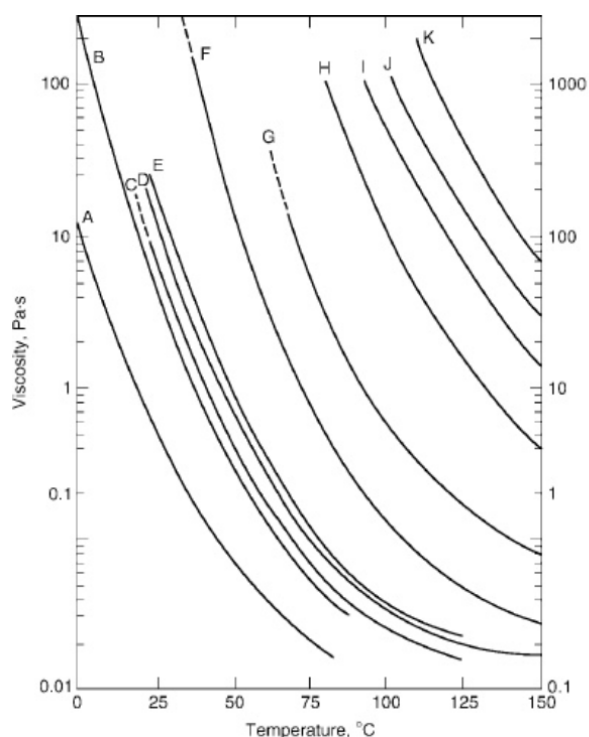


Figure 24 : Viscosité de la DGEBA avec la température pour différentes masses équivalentes (A=175g/eq jusqu'à K=975g/eq)

Tableau 5 : Propriétés des résines époxy [BOY 02]

Backbone structure	Viscosity			Flexibility			Heat resistance			Chemical resistance		
	L	M	H	L	M	H	L	M	H	L	M	H
Bisphenol A		●			●			●			●	
Bisphenol F	●				●			●			●	
Novolac			●	●					●			●
Polyglycol	●					●	●			●		

Il est aussi possible d'inclure dans la résine époxy des diluants réactifs fonctionnalisés époxy afin de diminuer la viscosité initiale ou la réactivité du système. Ces derniers sont généralement des liquides aliphatiques de type éther ou ester mono ou polyglycidique à faible masse molaire. Ils tendent à augmenter le volume libre et diminuent la T_g du système. Quelques exemples couramment utilisés sont cités dans le Tableau 6.

Ethers glycidyliques	Aliphatiques	Ether glycidylique d'alkyle (AGE)
		Ether diglycidique de butanediol (BDDGE)
	Cycloaliphatiques	Ether glycidylique de butyle (BGE)
		Ether glycidylique de crésyle (CGE)
Aromatiques	Ether glycidylique de phényle (PGE)	
Esters glycidyliques		Esters glycidyliques d'acides gras

Tableau 6 : Exemples de diluants réactifs dans les formulations époxy

1.2.5.2 Durcisseur (comonomère de polycondensation)

Les résines époxy réagissent avec un grand nombre de produits chimiques communément appelés "durcisseurs". Les plus souvent utilisés sont les polyamines et leurs dérivés ou les anhydrides d'acide. Les durcisseurs sont généralement sélectionnés suivant les caractéristiques suivantes : cinétique de la réaction, forme physique, T_g , performance mécanique et résistance chimique. Le temps de cuisson peut varier de quelques secondes à plusieurs jours suivant le cycle thermique. La formulation non cuite peut être solide, visqueuse ou fluide et peut être cuites de 0°C jusqu'à 260°C pour certains systèmes. Le produit final peut se présenter comme un matériau mou et déformable ou rigide et fragile avec des températures de transition vitreuse infinies allant de température négative jusqu'à 260°C, les allongements à rupture variant alors de 100% à 1%. Plus la masse molaire entre nœuds est faible, plus la T_g est haute, plus la rigidité et la fragilité augmentent. Les durcisseurs peuvent être utilisés à divers ratios stœchiométriques entre l'époxy et le durcisseur afin d'obtenir les propriétés désirées. Les durcisseurs sont souvent classés en fonction de leur température de cuisson.

1.2.5.2.1 Cuisson à température ambiante

On retrouve dans cette catégorie les amines (cyclo)aliphatiques, les amidoamines et les polyamides (Figure 25). La haute réactivité de ces durcisseurs (particulièrement pour les deux premiers) permet une cuisson dans un environnement ou sur un substrat froid et humide. Elles ont la particularité d'être très exothermiques. Une post-cuisson à haute température est souvent nécessaire afin d'augmenter la T_g . Néanmoins, la $T_{g\infty}$ de ces systèmes est souvent inférieure à 130°C.

Les amines aliphatiques ou cycloaliphatiques sont les durcisseurs les plus utilisés et possèdent au moins deux amines primaires. La diéthylène triamine (DETA), la tétraéthylène tétramine (TETA), les polyétheramines (Jeffamine®), l'isophorone diamine (IPDA) sont quelques uns des exemples courants.

Les polyamides sont les produits de la condensation de polyamines avec des dimères acides ou d'acides gras. Généralement, ils sont vendus modifiés afin de diminuer leur viscosité et d'augmenter leur compatibilité et leur réactivité envers l'époxy.

Les amidoamines contiennent les deux groupements amide et amine synthétisés par la réaction d'acides carboxyliques (dérivés d'acides gras C16-C19) avec des polyamines aliphatiques (TETA).

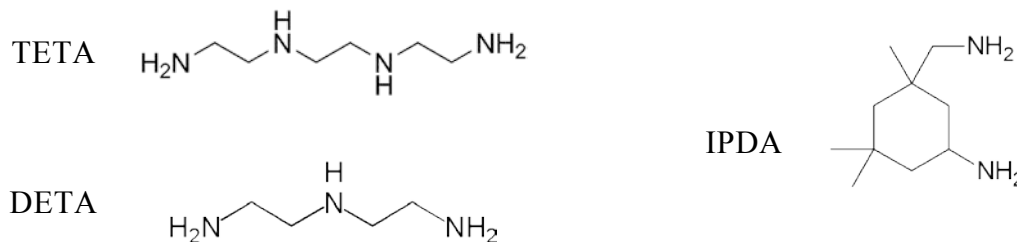


Figure 25 : Structures des amines aliphatiques ou cycloaliphatique utilisés comme agent réticulant des époxy

1.2.5.2.2 Cuisson à haute température

Cette catégorie inclue les amines aromatiques et les anhydrides. Les amines aromatiques sont généralement sous forme de poudres mélangées ou fondues dans la résine époxy. Leurs groupements amine sont directement covalents au cycle aromatique. Les amines aromatiques sont généralement utilisées pour les composites de haute performance nécessitant des longs temps de cuisson, des hautes Tg et une bonne résistance chimique. La réactivité des amines aromatiques est plus faible en raison d'une nucléophilie abaissée et d'effets stériques. Le 4,4'-diaminodiphénylméthane (DDM) était l'une des amines aromatiques les plus utilisées avant que son caractère mutagène ne soit suspecté. Ainsi, elle est à présent remplacée par la diaminodiphénylsulfone (DDS), la méthylène-bis(diisopropylaniline) (MPDA) ou la bis(amino-chloro-diéthylphényl)méthane (MCDEA).

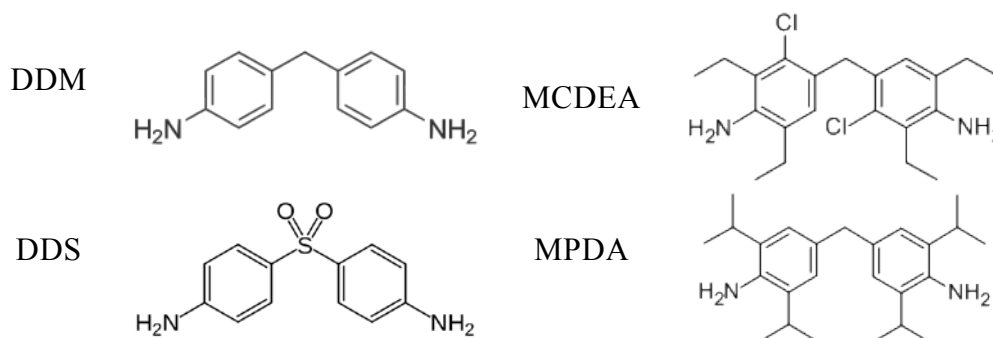


Figure 26 : Formules chimiques des amines aromatiques utilisées comme agent réticulant des époxy

Les anhydrides sont une autre classe majeure des durcisseurs époxy [LEH 90]. La plupart des anhydrides sont vendus sous forme de liquide. Le mécanisme réactionnel entre l'anhydride et l'époxy est complexe car trois réactions rentrent en compétition. L'anhydride réagit avec l'hydroxyle de l'époxy formant un monoester. Le groupement carboxyle du monoester réagit avec le cycle époxy ce qui génère un nouvel hydroxyle. Ce dernier peut alors réagir soit avec un nouvel anhydride ou avec un autre époxy pour former un éther. Les anhydrides sont souvent utilisés avec des accélérateurs (amines tertiaires ou imidazole) ce qui complique encore le mécanisme et sa cinétique. Ainsi, le cycle thermique imposé à la formulation joue un rôle essentiel quant aux propriétés finales du matériau. Les anhydrides les plus représentatifs sont l'anhydride méthyltétrahydrophthalique (MTHPA), l'anhydride méthylnadique (NMA) et l'anhydride méthylhexahydrophthalique (MHHPA). Les anhydrides sont sélectionnés pour leur faible viscosité, leur faible toxicité, leur long temps de gel et leur ratio de mélange avec la résine beaucoup moins critique que pour les amines. Les matériaux formés possèdent des hautes Tg, d'excellentes propriétés électriques, une bonne résistance aux UV, un

faible retrait et une grande résistance aux chocs thermiques. Cependant les anhydrides sont sensibles à l'humidité et peuvent s'hydrolyser pendant le stockage en formant un diacide. Paradoxalement, une fois réticulé, les réseaux formés à base d'anhydride deviennent beaucoup moins hydrophiles et gonflent moins à l'eau que les réseaux de type époxy-amine.

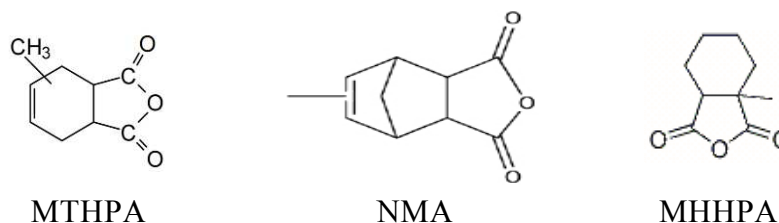


Figure 27 : Formules chimiques d'anhydrides d'acide utilisés comme agent réticulant pour les époxy

1.2.5.2.3 Durcisseurs alternatifs

Le bore trifluoré (acide de Lewis) est un catalyseur de l'homopolymérisation cationique des résines époxy laquelle forme des fonctions éther. Des amines sont souvent utilisées en complément du catalyseur afin de diluer la forte exothermie de la réaction chimique.

Les polysulfides, les thiols ou les mercaptans (lesquels sont terminés par des groupes S-H) sont aussi susceptibles de réticuler une résine époxy s'ils sont utilisés avec des accélérateurs. Ils ont la particularité d'augmenter la ténacité et la souplesse des époxy. Leur principale application réside dans les adhésifs sur route.

L'utilisation de durcisseurs qui ne présentent qu'une seule amine primaire ou seulement deux amines secondaires avec une résine époxy dont la fonctionnalité est strictement égale à deux provoque la synthèse de polyépoxydes linéaires amorphes ou semi-cristallins suivant les monomères [CON 03]. Ces polymères thermoplastiques présentent des propriétés analogues aux époxy thermodurcissables sauf qu'ils sont fusibles et solubles (difficilement cependant en raison des nombreuses liaisons hydrogène). Ils possèdent des allongements à rupture et des ténacités plus élevés que les thermodurcissables. Ils sont particulièrement reconnus pour leur excellente imperméabilité aux gaz et leur bonne adhésion. De plus, ils sont parfois utilisés comme prépolymère de base. En effet, ils présentent un grand nombre de fonctions hydroxyles sur leur chaîne permettant une réticulation ultérieure avec des isocyanates, des anhydrides, ou par homopolymérisation.

1.2.5.3 Additifs

La liste des additifs utilisés dans les formulations époxy est très variée. Ces modifiants sont ajoutés afin de fournir des performances physiques ou mécaniques spécifiques. On peut y retrouver les pigments et les colorants, les charges (noir de carbone, billes de verre, silice, argile, talc), les retardateurs de flamme (oxyde de magnésium, d'aluminium ou d'antimoine) ainsi que des polymères (caoutchoucs, thermoplastiques, copolymères). Ces derniers ont fait l'objet de nombreuses études afin de pallier à la fragilité inhérente aux réseaux époxy. Ils ont la particularité de former une phase dispersée laquelle est susceptible d'engendrer des mécanismes physiques permettant une augmentation de la ténacité, de la résistance à l'impact et à la fissuration [HOD 98][GER 07]. En effet la phase dispersée conduit à un renforcement par induction d'une cavitation et/ou une déformation plastique en fond de fissure [GAR 88][PEA 93]. Les

différents mécanismes de renforcement déterminent la taille optimale des particules néanmoins une structure nanométrique est désormais recherchée pour obtenir le maximum d'effet sur la ténacité, propriété recherchée notamment pour les matrices de matériaux composites et d'adhésifs.

1.2.5.3.1 Elastomères fonctionnalisés

La première modification étudiée pour réduire la fragilité de l'époxy est l'addition d'élastomères tels que l'ATBN (polybutadiène acrylonitrile terminé par des fonctions amine) ou le CTBN (polybutadiène acrylonitrile terminé par des fonctions carboxyliques : Figure 28) dans la matrice [YAM 89][JAY 96]. Avec une faible quantité d'élastomères (10-15%), la phase dispersée chimiquement liée à la matrice époxy agit en tant que centre de dissipation de l'énergie mécanique. Le mécanisme prédominant est le phénomène de cavitation formant des bandes de cisaillement lesquelles augmentent la résistance à la propagation de fissures. Les élastomères réactifs permettent d'augmenter cette résistance de façon considérable mais souvent au détriment du module, de la température de transition vitreuse et de la résistance thermique et chimique. Il a été reconnu que l'ajout d'élastomères ne peut conduire à une plastification massive de matrices fortement réticulées [CHO 93].

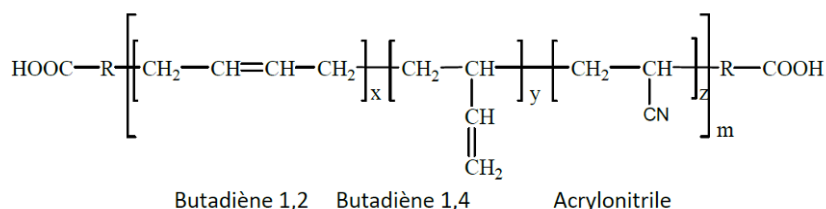


Figure 28 : Formule chimique du CTBN

Tripathi et al [TRI 09] ont rapporté une augmentation de la vitesse de réaction et une diminution de l'enthalpie de réaction lors de l'ajout de CTBN dans une matrice époxy cycloaliphatique + DDS. Ils supposent que les groupements terminaux du CTBN réagissent très vite avec les fonctions époxy et qu'il existe un état de transition intermoléculaire stabilisé facilitant l'attaque nucléophile de l'amine sur l'époxy. Une augmentation de la viscosité initiale de la formulation est de plus constatée avec l'ajout d'élastomères.

1.2.5.3.2 Thermoplastiques (TP) de haute T_g

L'addition de thermoplastiques dans les résines époxydes est utilisée pour limiter la fragilité de la matrice sans trop modifier ses propriétés telles que la température de transition vitreuse, le module et la résistance chimique. L'agent modifiant est un polymère thermoplastique de haute T_g initialement miscible avec le mélange réactif. La séparation de phase induite par la polymérisation est dite optimale pour des domaines dispersés de tailles comprises entre 0,1 et 5 μm obtenus pour des quantités de modifiants de 5 à 30 pcr (parts pour cent parts de résine). La présence de fonctions réactives sur les chaînes moléculaires de l'agent modifiant améliore sensiblement la qualité de l'interface particule – matrice. De même, une inversion de phase (matrice TP avec époxy-amine dispersé) donne d'excellents résultats en termes de ténacité. Cependant, les thermoplastiques de haute T_g ne permettent pas de gagner en résistance à l'impact à froid.

Les thermoplastiques étudiés comme renforçant de matrice époxy-amine sont nombreux : le polyétherimide (PEI), le polyéthersulfone (PES), le polyméthylméthacrylate (PMMA), le polystyrène (PS), le PA 6,10, le PA11, le polyesterimide (PEsI) et le polybutylène téréphtalate (PBT) sont quelques uns des exemples couramment retrouvés dans la littérature.

Pour introduire le TP, celui-ci est préalablement dissous dans la résine époxy soit par une hausse de la température au-delà de la T_g ou de la T_f du TP soit par voie solvantée. Une unique température de transition vitreuse montre la complète miscibilité du mélange initial. Néanmoins, Figueruelo et al [FIG 08] rapportent des phénomènes d'UCST pour le PS et le PEI dans l'époxy et une LCST avec le PES. Le PMMA est quand à lui toujours miscible dans la résine. L'ajout ultérieur du durcisseur peut conduire à l'amélioration de la solubilité du TP (MCDEA dans DGEBA + PEI ou DGEBA + PBT) ou au contraire à sa diminution (DDS dans DGEBA + PEI ou DGEBA + PBT) [GIR 96][OYA 96].

Fernandez et al [FER 01] ont étudié l'introduction du PMMA dans une matrice TGDDM réticulée avec la DDM. Ils observent une baisse de la réactivité visible dès 5 % d'introduction du PMMA par effet de dilution des espèces réactives. Cependant la préservation d'une même énergie d'activation quelque soit le taux introduit atteste que le mécanisme réactionnel n'est pas influencé par l'additif.

Bonnet et al [BON 99] travaillant sur le PEI et le PS dans le système DGEBA / DDS ont trouvé de même que la vitesse de réaction dans un mélange époxy-amine avec un faible pourcentage de thermoplastique diminue avec le taux d'incorporation lié à un effet de dilution. Cependant pour de plus grandes concentrations en thermoplastique (> 30 % pour PS ou PEI) la vitesse de réaction est brutalement accélérée lors de la séparation de phase. Cette transition est expliquée par la hausse de concentration en fonctions réactives dans la phase riche en époxy-amine suite à la séparation de phase. Dans certains cas, le PEI peut venir catalyser la réaction époxy-amine comme il a été rapporté par Girard-Reydet et al [GIR 96] dans le système DGEBA / MCDEA.

L'adjonction de PEI lequel a une masse molaire beaucoup plus importante que celles des pré-polymères époxy et amine entraîne une forte augmentation de la viscosité du mélange initial. Dans ses travaux [VIN 95], Vinh-Tung a montré que des interactions spécifiques (liaisons hydrogène) avaient lieu entre les groupements amine et les groupements carbonyle du PEI ce qui participe d'autant plus à l'augmentation de viscosité. Au début de la séparation de phase la viscosité augmente en raison de l'avancement époxy/durcisseur puis diminue brusquement lorsque la séparation est effective. Enfin elle augmente fortement en raison de la réaction accélérée du système époxy/durcisseur. En dessous de 10 – 15 %, l'époxy amine constitue la matrice alors que le PEI forme des nodules. Entre 10 -15 % et 20 %, l'époxy-amine et le PEI sont bi-continus. Au-delà de 20% de PEI, c'est l'inversion de phase : l'époxy-amine est dispersé sous formes de nodules dans le PEI.

Tous les thermoplastiques n'induisent pas une séparation de phase quelque soit le durcisseur ou la température. Ainsi, le PBT ne présente pas de séparation de phase dans la matrice DGEBA / MCDEA si la réaction se produit au-delà de la T_f du polymère (210°C). Au-dessous de la T_f , le PBT tend à cristalliser et sépare alors de phase pendant la réaction. Pour une matrice DGEBA / DDS, le PBT se sépare quelque soit la température de réaction [OYA 96].

Il est aussi possible de modifier la résine époxy avec un autre thermoplastique : le PEI. Bien que ce dernier possède a priori de bonnes propriétés, il est plus difficile de le solubiliser. Ainsi, Li et al [LI 02] ont ajouté des ramifications alkyle à ce thermoplastique afin de le rendre plus soluble.

L'ajout de PA11 et de PA12 (Orgasol® et Rilsan®) dans une matrice époxy a également été étudié [LEN 96]. La dissolution du PA dans la résine époxy est difficile car il faut se placer au delà de la température de fusion et la masse molaire est relativement élevée. Or, le PA12 macrosépare au delà de la température de fusion. Le PA11 quant à lui se dissout progressivement. Les groupements amide secondaires tendent à réagir avec les fonctions oxirane à hautes températures.

1.2.5.3.3 Polyesters hyperbranchés (PHB)

Les polyesters hyperbranchés sont des dendrimères à base polyesters fonctionnalisés [KIM 98]. Les attributs clés des PHB sont leur haut potentiel pour la réticulation et le mélange (en raison de leurs nombreux groupes terminaux réactifs) et de leur basse viscosité (plus faible que celles de polymères linéaires de masse molaire équivalente) due à l'élimination des enchevêtrements intermoléculaires. Ce sont ces propriétés qui ont rendu intéressant l'utilisation des HBP comme durcisseur dans les systèmes époxy.

Les travaux de Boogh et al [BOO 99] ont montré que les PHB fonctionnalisés époxy peuvent largement améliorer la ténacité (augmentation de 250% du K_{Ic}) sans affecter le module d'Young, la température de transition vitreuse et la viscosité du système DGEBA / IPDA à une faible concentration en PHB (5% massique). Les travaux de Wu et al [WU 97] ont montré une légère amélioration de la ténacité obtenue pour des PHB terminés hydroxyle ou acétyle ajouté au système DGEBA / DDS en comparaison avec un système linéaire analogue. Cependant, il est précisé qu'un meilleur contrôle de la séparation de phase (via des modifications des conditions de réticulation) pouvait être nécessaire pour optimiser la structure finale et les propriétés. La fonctionnalisation hydroxyle des PHB a un effet catalytique sur la réticulation de l'époxy ce qui diminue le temps de gel [RAT 04].

Il est postulé que le rôle des PHB sur la ténacité est d'agir de manière similaire à des particules core-shell. Le cœur du PHB agit en termes de cavitation et de cisaillement pour dissiper l'énergie de rupture alors que l'écorce contrôle l'agrégation et l'interactivité avec la matrice. L'augmentation de \overline{M}_w dans le cœur promouvoit la cavitation alors que la hausse de la fonctionnalisation chimique du shell augmente la dissolution et la réactivité avec la matrice. Cependant contrairement aux particules core-shell, le plus grand nombre de sites shell et la faible viscosité des PHB permettent l'augmentation de la ténacité sans effet délétère sur d'autres propriétés.

1.2.5.3.4 Copolymères à blocs

Les copolymères à blocs sont composés de deux ou trois séquences de polymères linéaires successives liées par des liaisons covalentes. Les segments macromoléculaires sont chimiquement différents et thermodynamiquement immiscibles induisant une structuration nanométrique à l'échelle des blocs. La morphologie obtenue est alors dépendante de la taille et des affinités entre chaque bloc (Figure 29).

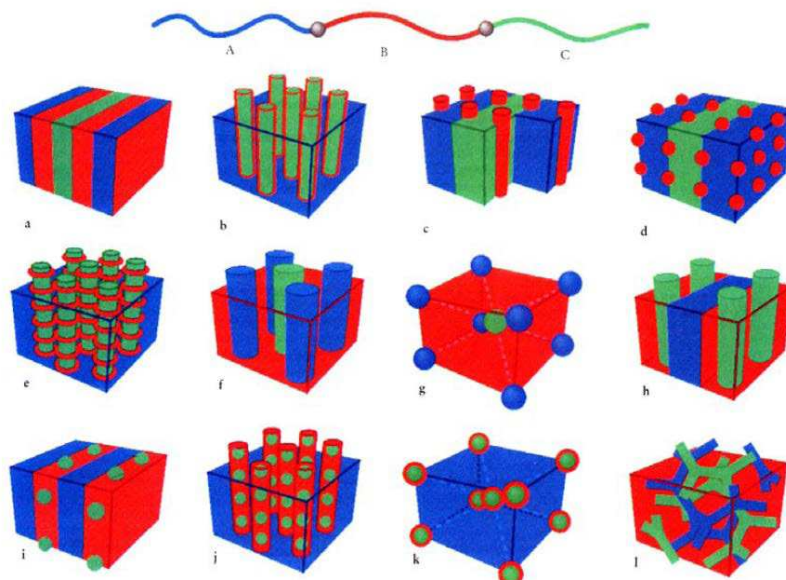


Figure 29 : Morphologies observées pour un copolymère tribloc ABC [BAT 99] [ZHE 95]

Les copolymères à blocs sont notamment employés pour le renforcement en ténacité des formulations époxy [PAS 10][HUC 00][STA 95]. Ils sont choisis pour qu'un bloc démixe de la phase époxy et un autre reste miscible tout au long de la réaction. Ainsi, il se forme une phase dispersée de dimensions nanométriques. De nombreuses architectures avec des types de blocs divers ont déjà été étudiés dans la littérature comme :

- pour le bloc immiscible : le polybutadiène [GER 07], le polybutylacrylate [FAN 10], le polyisoprène [GUO 03], le polystyrène [LOP 02], le polyphénylène éther [CIC 07] ou le polydiméthylsiloxane [GON 08]. Ce bloc a souvent la particularité d'avoir une T_g négative afin d'apporter la résistance à l'impact à froid.
- pour le bloc miscible : le polyméthylméthacrylate [GIR 03], la polycaprolactone [OCA 07] [MEN 08] ou le polyoxyde d'éthylène. Leur miscibilité dépend fortement du durcisseur employé. Ainsi, une séparation de phase partielle ou totale peut se produire lors de la polymérisation.

Les augmentations de ténacité des polyépoxydes modifiés avec les copolymères blocs peuvent atteindre un facteur 10 suivant la morphologie formé et le taux incorporé.

1.2.6 Polyépoxydes - Bilan

Les polyépoxydes sont des polymères de haute performance reconnus notamment pour leur forte adhésion sur les métaux et leur résistance mécanique et chimique. La grande variété des précurseurs proposés permet la formulation d'un matériau à façon. Souvent mis en défaut dans certaines applications pour leur haute fragilité, de nombreux additifs sont aujourd'hui disponibles pour augmenter leur ténacité. L'évolution rhéocinétique de leur polymérisation est complexe ce qui les rend difficilement processable par rotomoulage.

2 Rotomoulage

2.1 Principe

Le rotomoulage est un procédé de transformation des matières plastiques permettant la production de pièces creuses jusqu'à 175 000 L de volume. Le premier brevet décrivant le procédé date de 1855. Cependant, ce n'est qu'à partir des années 50 et de la commercialisation des polymères synthétiques que le procédé prend son essor industriel [COP 96]. Il consiste à répartir par gravité une matière fondue ou liquide sur les parois internes d'un moule en rotation. Le moule tourne généralement au centre de deux axes perpendiculaires jusqu'à la solidification du polymère. Les vitesses de rotation sont suffisamment faibles (2 à 20 rotations par minute) pour ne pas induire de centrifugation de la matière. Ainsi, les pièces obtenues possèdent une épaisseur homogène malgré la complexité de la géométrie. Les applications du rotomoulage sont extrêmement variables et se retrouvent dans les réservoirs, les silos, les jouets creux, les kayaks et pédalos, les boîtes aux lettres, les fauteuils médicaux, les mannequins, les accoudoirs automobiles, les balises de signalisation, les mobiliers urbains, les équipements agricoles, etc.

Deux méthodes de rotomoulage se distinguent : le rotomoulage dit « conventionnel » par fusion de poudres polymères et le rotomoulage réactif (RRM) pour lequel la polymérisation et la mise en forme sont simultanées.

2.1.1 Rotomoulage conventionnel (voie fondue)

Le cycle de rotomoulage « conventionnel » est réservé aux thermoplastiques. Le polymère sous forme de poudre micronisée va fondre (ou fluer), coalescer et se densifier par élimination de la porosité. Ce procédé se divise en quatre étapes présentées sur la Figure 30.

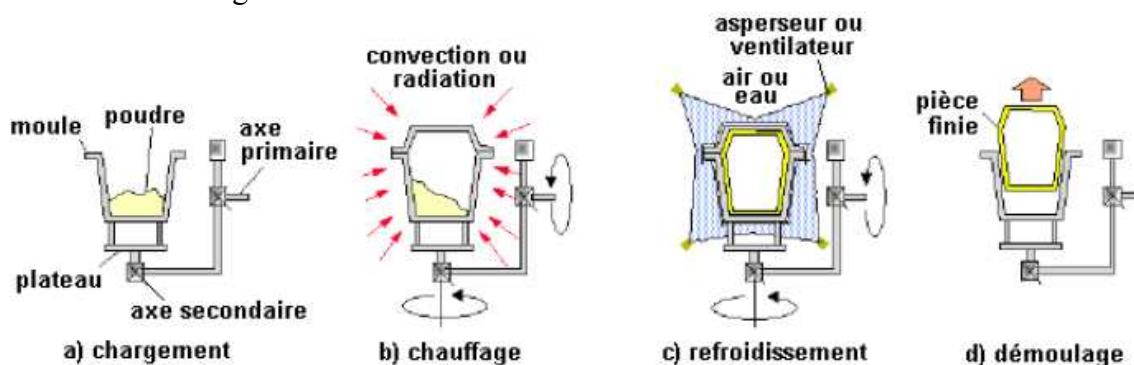


Figure 30 : Cycle en 4 étapes du rotomoulage classique

- 1^{ère} étape : Le polymère est chargé à l'état micronisé dans le moule.
- 2^{ème} étape : Une fois le moule refermé, ce dernier est mis en rotation biaxiale et chauffé pour fondre le matériau. Les polymères possédant une conductivité thermique faible (100 fois inférieure aux métaux), cette seconde étape est relativement lente. Elle dépend donc de la qualité de chauffage du moule (convection dans un four < radiation par infrarouge < conduction par canaux d'huile) et de l'épaisseur de polymère à transformer. Lors de cette étape, la

poudre fusionne et coalesce couche par couche de la surface externe vers l'intérieur de la pièce. Le chauffage de la matière est généralement strictement croissant afin d'éliminer la porosité par absorption et/ou diffusion du gaz (Figure 31).

- 3^{ème} étape : Lorsque la matière est correctement répartie et suffisamment dense, le moule est refroidi par ventilation, aspersion d'eau ou par des canaux d'huile froide. Le refroidissement doit être particulièrement contrôlé pour les polymères semi-cristallins afin de former des phases cristallines stables avec des cristaux homogènes. La rotation est maintenue durant toute cette étape pour éviter le fluage de la matière.
- 4^{ème} étape : La dernière étape consiste à démouler la pièce une fois que celle-ci se trouve à une température suffisamment basse pour ne pas la déformer plastiquement.

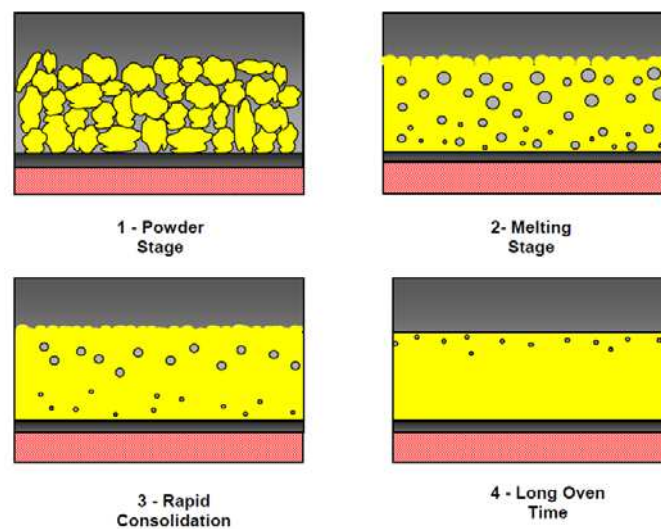


Figure 31 : Fusion / coalescence / densification lors du rotomoulage par voie fondue

Les polymères les plus transformés par voie fondue sont les thermoplastiques fusibles tels que le polyéthylène (PE : 90% du marché), le polypropylène (PP) et les polyamides (PA6, PA11 et PA12). Ils sont généralement transformés entre 30 et 70°C au-dessus de leur température de fusion. Cette température permet d'abaisser suffisamment la viscosité de la matière sans dégrader le matériau [TCH 04']. Les matériaux amorphes comme le polycarbonate (PC), le polystyrène (PS) ou le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sont plus rarement employés. Ces polymères ne possèdent pas de température de fusion et nécessitent de très hautes températures pour fluer suffisamment sans aucun cisaillement induit. Ces matériaux sont transformés au-delà de 200°C voire 300°C avec un moule à canaux permettant un excellent contrôle thermique afin de minimiser leur durée à haute température.

Les temps de cycle à haute température étant relativement longs, des anti-oxydants sont indispensables dans les grades dédiés au rotomoulage « conventionnel ». De même, les polymères utilisés sont synthétisés avec des branchements ou des faibles masses molaires afin d'obtenir des indices de fluidité, MFI (Melt Flow Index) inférieurs à 10. Cette modification moléculaire entraîne une diminution des propriétés mécaniques plastiques par rapport à un polymère linéaire de haute masse molaire. Généralement, les granulés de polymères sont micronisés avec une granulométrie entre 100 et 500 µm afin de privilégier la conduction par rapport à la convection et raccourcir ainsi la durée de chauffage. La porosité de la pièce finale tend à diminuer lorsque la gamme de granulométrie augmente.

2.1.2 Rotomoulage réactif

Les différents inconvénients du rotomoulage classique ont favorisé l'émergence du rotomoulage réactif (RRM). Ce procédé est basé sur une mise en forme et une polymérisation simultanées dans la rotomouleuse. Ainsi, au lieu de charger le moule avec un polymère en poudre, leurs monomères réactifs sont directement injectés à l'état liquide. Le chauffage du moule lors de sa rotation assure la polymérisation. La matière se répartit sur les parois du moule par augmentation de la viscosité due à l'avancée de la réaction. Une fois la réaction terminée, la pièce est refroidie et démoulée (Figure 32).

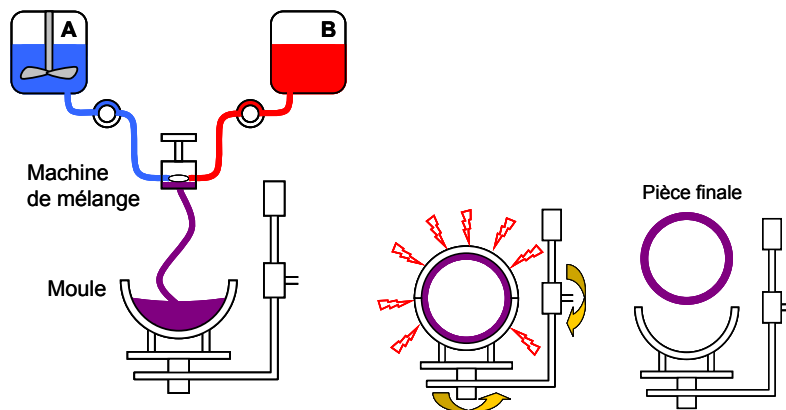


Figure 32 : Principe du rotomoulage réactif

Le rotomoulage réactif offre de nombreux avantages par rapport au procédé conventionnel en poudre tels des cycles raccourcis, de plus faibles températures de procédés et des propriétés finales améliorées.

A titre d'exemple, le Tableau 7 compare les différentes étapes pour le rotomoulage en voies fondue et réactive du polyamide 6. Pour la voie fondue, le polymère doit être synthétisé, additivé d'anti-oxydants par extrusion, compoundé puis micronisé avant même le procédé de rotomoulage. Pour le procédé réactif, la mise en forme est nettement facilitée grâce à des températures moins élevées (moins d'oxydation, de coupures de chaînes, de risque de polycondensation) et un environnement moins sévère (atmosphère inerte et sèche). Enfin, il est possible de formuler les grades à façon et de modifier très facilement les propriétés finales par le choix et les quantités d'amorceurs / activateurs et d'additifs utilisés.

Rotomoulage	Voie fondue	Voie réactive
Type de polymérisation	Hydrolytique (préalable)	Anionique (dans le moule)
Temps de polymérisation	10 à 20 heures	Inclus dans le temps de rotomoulage
Compoundage (granulé)	oui	non
Micronisation (poudre)	oui	
Temps de rotomoulage	80 min	20 min
Température de mise en œuvre (moule)	> 250°C	> 150°C
Azote pendant le rotomoulage	0,5 bar (tout le cycle)	Optionnel
Rugosité de la face interne	Moyenne	Très fine
Risque d'oxydation	Important	Faible

Tableau 7 : Comparaison entre rotomoulage par voie fondue et par voie réactive du PA6 [CHA 05]

De plus, le rotomoulage réactif permet la mise en oeuvre de polymères thermodurcissables intransformables par le procédé classique. Ces nouveaux matériaux ouvrent la porte à des applications plus diversifiées à hautes propriétés techniques attendues. La liste des systèmes réactifs employés et potentiels est présentée dans le paragraphe 2.4.

Un procédé de rotomoulage mixant les deux voies est de plus en plus utilisé. Dans le principe, une poudre est fondue et se répartit classiquement sur le moule. Cependant, la poudre présente un additif thermiquement activable qui va induire une réaction chimique. Il peut s'agir de peroxydes dans une poudre de PE qui vont réticuler la matrice dès qu'elle atteint 180°C. Un nœud de réticulation se produit tous les 500 à 1000 atomes de carbone. Cette modification améliore nettement la résistance thermomécanique et chimique par rapport à un PE thermoplastique. Ce polymère communément appelé XLPE (crosslinked PE) trouve ses principales applications dans le stockage ou le transport d'essence ou d'eau chaude et tend à remplacer le PVC.

De même, la combinaison des deux voies permet de faire mousser un PE par dégradation thermique d'agents moussants. Le moussage fait chuter la densité du matériau et apporte des propriétés d'isolation acoustiques ou thermiques. Ainsi, toutes les pièces réservées aux applications marines telles les kayaks, pédalos, bouées sont réalisées par double ou triple couche de PE. La couche interne est volontairement moussée afin d'améliorer la flottabilité de l'ensemble.

2.2 Machines et des moules

Les machines de rotomoulage nécessitent trois fonctions principales : rotation, chauffage et refroidissement. Néanmoins, au regard des géométries, de la densité de production, des polymères transformés ou du niveau de contrôle sur le procédé, différentes machines peuvent être employées.

Les premières rotomouleuses étaient basées sur le principe du « rock & roll ». Pour ce concept, le 1^{er} axe ne fait que monter et descendre verticalement sans excéder un angle de 45° avec le sol. Le 2nd axe perpendiculaire au 1^{er}, quant à lui tourne à 360° avec une révolution relativement lente (4 rpm typiquement). Cette méthode est encore largement utilisée pour les géométries cylindriques avec une symétrie de révolution sur le 1^{er} axe (canoë, kayaks, tuyaux). Le chauffage est généralement assuré sous le moule par des résistances électriques ou au gaz.

Toutes les autres machines sont basées sur une rotation complète des deux axes. On peut distinguer :

- les machines de type « clamshell » où le four se referme sur le moule,
- les machines « shuttle » où le moule monté sur rail passe du four à l'espace de service ou de refroidissement (Figure 33).
- les machines verticales réservées aux petits volumes en grande série permettant sur 3 bras espacés à 120° d'avoir les stations : chargement/déchargement, chauffage et refroidissement toutes occupées en même temps,
- les machines carrousels (Figure 33), versions horizontales des machines verticales, dédiées aux pièces de plus grand volume. Les dernières optimisations sur ces machines telles que l'indépendance et l'augmentation du nombre de bras (4 voire 5 bras) apportent une versatilité qui en fait la machine la plus demandée industriellement,
- Les machines dites « sans four » équipés d'un moule à canaux permettant le chauffage ou le refroidissement par flux d'huile. De même, on peut citer les machines dont le moule en composite est muni d'éléments électriques chauffants

et de canaux d'air pour le refroidissement. L'absence de four protège tous les éléments électriques de la chaleur et prolonge la durée de vie de la machine. De plus, ces machines apportent un net avantage sur le transfert thermique notamment pour les polymères thermosensibles ou réactifs. Elles sont à l'heure actuelle les plus chères du marché et sont réservées aux pièces à haute valeur ajoutée. De plus, la production sur ce genre de machines est évidemment plus lente que sur des systèmes avec des stations fonctionnant toutes en parallèle.

D'autres machines plus exotiques existent mais sont peu utilisées telles que le chauffage par micro-ondes, induction ou infrarouge. Ces modes de chauffage nécessitent des épaisseurs de moule relativement homogènes et s'adapte surtout à des machines travaillant en « rock and roll ».

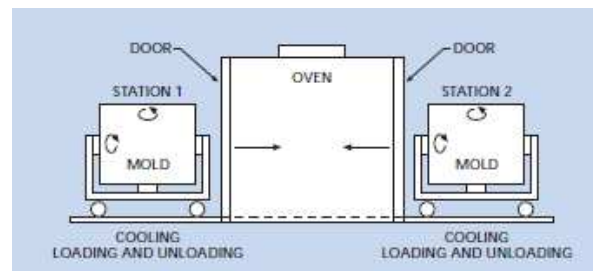
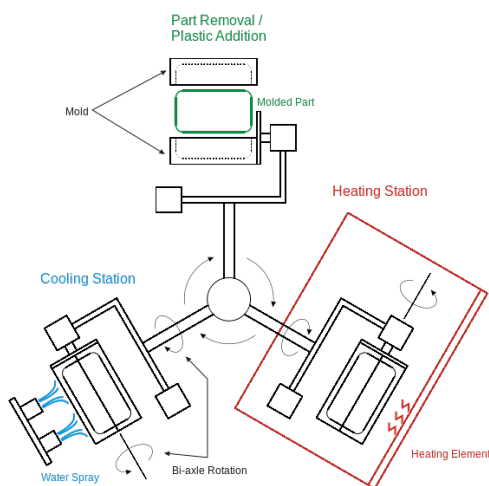


Figure 33 : Machines de rotomoulage : Ci-contre de type «carrousel» vue de haut et ci-dessus de type «shuttle»

La configuration de la machine doit répondre à deux critères :

- le volume maximum du moule : le moule doit pouvoir rentrer dans l'espace considéré entre les deux axes de rotation ainsi que les stations de chauffage et de refroidissement.
- la masse maximale du moule : les bras ou les axes doivent pouvoir supporter la masse du moule chargé et contrôler la vitesse de rotation sans à-coup. Ainsi, il est toujours préférable que le centre de gravité du moule soit placé au centre des deux axes de rotation.

De même, la géométrie du moule doit être particulièrement adaptée au polymère transformé. En effet, le rotomoulage est réalisé sans pression de fermeture ni contrainte sur la pièce. Ainsi, le retrait peut être très important sur ce procédé. Il s'explique par trois facteurs :

- la différence de dilatation thermique entre la température de mise en forme et celle de démoulage,
- la cristallisation d'un polymère semi-cristallin diminuant la densité du matériau par une organisation macromoléculaire,
- la polymérisation d'un système réactif entraînant une diminution du volume libre entre l'état initial (monomères) et l'état polymérisé.

Ainsi, plus la densité du système augmente au cours du procédé, plus le retrait est important, moins le moule nécessite de forts angles de dépouille pour pouvoir démouler. Le Tableau 8 donne la gamme de retrait linéique rencontré par les polymères couramment rotomoulés et les recommandations pour les angles de dépouille mâles (intérieurs). Il est à noter que les angles de dépouille mâles doivent être bien plus

grands que les femelles car le retrait éloigne la pièce des angles extérieurs et inversement se referme sur les angles intérieurs. De plus, si la surface du moule a été texturée (non lisse), les angles de dépouille doivent être élargis. La même précaution doit être apportée dans les rayons de courbure.

Polymère	Retrait linéique (%)	Angle de dépouille mâle (°)
LDPE	1,6 à 3,0	1 à 2
HDPE	3,0 à 3,5	1 à 2,5
PP	1,5 à 2,2	1 à 2
PVC	0,8 à 2,5	1 à 3
PC	0,6 à 0,8	3 à 5
PA6	1,5 à 3,0	1,5 à 3,5

Tableau 8 : Retrait linéique de polymères rotomoulés par voie fondue et angle de dépouille mâle recommandé [BEA 98]

Le rotomoulage produit des pièces larges et creuses qui sont donc sensibles à une déflexion ou à un gauchissement. Un renforcement du polymère par des charges ou des fibres n'est pas préconisé avec le procédé en raison de la hausse significative de viscosité associée. Ainsi, les efforts sont portés sur le design des pièces et donc du moule. Ces derniers présentent souvent des cotes apparentes et/ou des jonctions entre parois appelés « kiss-off » augmentant ainsi la résistance mécanique des pièces.

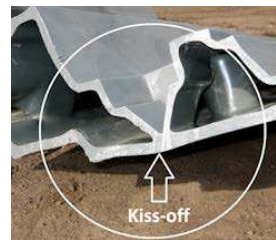
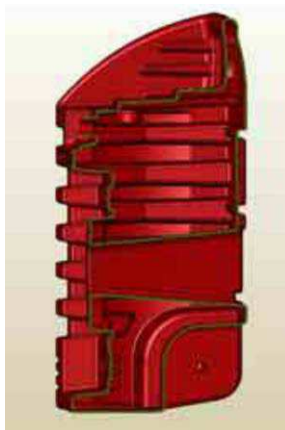


Figure 34 : Coupes de pièces rotomoulées renforcées par des cotes apparentes (ci-contre) ou un kiss-off (ci-dessus)

Une des autres voies privilégiées pour renforcer les pièces est la fabrication de matériaux multicouches. En effet, des structures multicouches PE/PEmoussé/PE ou PP/PA sont fréquemment produites en rotomoulage. Deux méthodes sont possibles pour fabriquer un multicouche :

- La première méthode possible en une seule étape consiste à ajouter deux types de poudres dans le moule. La première poudre ne contient pas d'agent moussant et possède une granulométrie et une température de fusion plus faibles (tel LDPE ou EVA). Les propriétés de la poudre sont inversées pour la seconde couche contenant l'agent moussant (HDPE + azocarbonamide) lui permettant une fusion et une adhésion retardée. Cette méthode en une seule étape induit souvent un gradient de propriétés dans l'épaisseur.
- La seconde méthode est réalisée en plusieurs étapes c.à.d. que chaque polymère est chargé après que la couche précédente soit répartie. Afin de ne pas devoir sortir le moule du four pour chaque injection, la poudre des couches suivantes est chargée dans une « drop box » dès le départ. Cette boîte thermiquement isolée possède une valve électrique permettant son déchargement directement dans le moule sans aucun arrêt de la rotation. Pour un tricouche, deux « drop boxes » sont alors nécessaires. La « drop box » est souvent placée sur le moule

mais peut être logée directement dans la cavité du moule pour des soucis de place [SHU 86]. Cette méthode en multi-étapes induit une réelle interface cœur / peau sur les pièces.

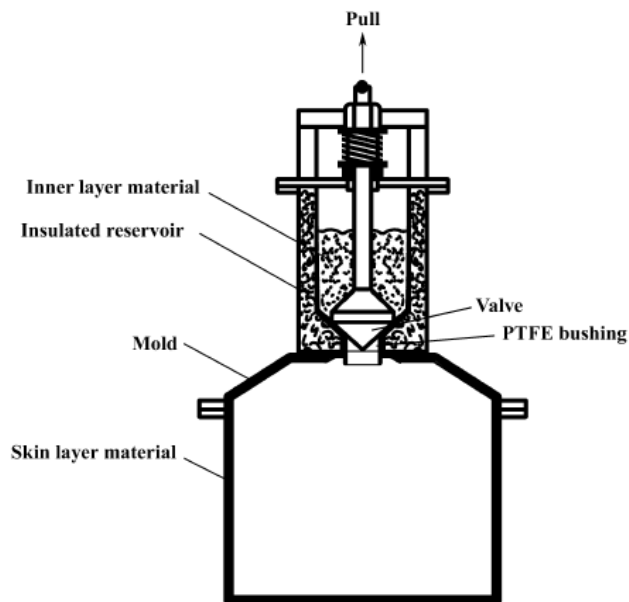


Figure 35 : Drop box
(Wheeler Boyce, USA)

Une autre voie employée afin d'augmenter la résistance mécanique des zones sous contraintes est la réalisation d'une surépaisseur de matière par le surchauffage localisé du moule. Cette méthode ne s'applique que pour le procédé classique pour lequel la poudre adhère dès que sa « tack » température est atteinte. Le surchauffage peut être provoqué par le passage d'air chaud accéléré par un obstacle appelé « baffle ». La dépression causée par effet Venturi provoque une augmentation de la température de l'autre côté de l'obstacle par décompression adiabatique. Une baffle est souvent placée dans les zones creuses du moule difficiles à chauffer par convection dans un four. Un autre moyen est l'inclusion d'ailettes sur la surface externe du moule. Ces dernières photographiées sur la Figure 36 permettent d'augmenter la surface d'échange thermique. Ainsi, le moule y est plus chaud qu'ailleurs.



Figure 36 : Ailettes installées sur la surface externe du moule pour augmenter l'épaisseur de polymère adhérent (voie fondue)

Suivant le même principe pour le procédé classique, l'épaisseur de matière adhérente sur la paroi peut être modulée en faisant varier l'épaisseur ou le matériau du moule. Plus l'épaisseur du moule est faible, plus sa surface interne est chaude, plus l'épaisseur de poudre localement adhérente est élevée. De même, si localement le moule possède une conductivité thermique plus élevée, l'épaisseur adhérente est plus importante.

Ces différentes méthodes ne s'adaptent pas au procédé réactif pour lequel la matière n'adhère au moule qu'à partir d'une certaine viscosité fonction de la température mais aussi de l'avancement de la réaction.

Enfin, une dernière voie plus invasive consiste en l'ajout d'un insert. En effet, le procédé classique comme réactif permet un surmoulage aisé d'inserts fixes ou destinés

à une empreinte d'aménagement ou de renfort. Les inserts sont souvent maintenus contre la paroi par un ressort pour assurer l'étanchéité du moule sans trop contrarier le retrait naturel de la pièce. Cependant, la dilatation thermique des polymères est environ 10 fois plus élevée que celle des métaux. Ainsi, la rétraction du polymère est souvent limitée par l'insert et induit des contraintes résiduelles, sources potentielles de fissures. Ainsi, les rotomouleurs conseillent d'éloigner les inserts des coins de la pièce d'au moins 3 fois l'épaisseur de matière [CRA 03].

Les designs des moules sont aujourd'hui étudiés par des logiciels 3D CAO (conception assistée par ordinateur). Ils permettent d'évaluer les meilleures dimensions pour le cadre de la rotomouleuse. De plus, une analyse par éléments finis des contraintes mécaniques peut être envisagée suivant la géométrie choisie. Ces logiciels permettent aussi de calculer la surface interne du moule et donc d'estimer les masses de polymères à injecter. Un autre avantage est le transfert direct des dimensions 3D aux machines automatique d'usinage des moules (CNC : Computer Numerically Controlled).

Enfin, la technologie Mold-In Graphics Systems® dédiée au rotomoulage permet la dépose in situ d'un graphique permanent sur la pièce finale grâce à un autocollant préalablement collé sur la paroi du moule. Ces graphiques montrent une adhésion et une durabilité nettement supérieures à tout sticker collé après le procédé.

C'est évidemment le faible coût des moules qui rend le rotomoulage attractif par rapport à l'injection, au soufflage ou au thermoformage. De même, c'est le procédé qui induit le moins de contraintes résiduelles dans le matériau en raison du très faible cisaillement induit lors de la mise en forme (hors insert).

2.3 Paramètres procédé

Les machines de rotomoulage sont généralement de fabrication simple et sont contrôlées par très peu de paramètres opératoires. On peut distinguer la température du four ou du moule (pour les machines sans four), les vitesses de rotation de chaque axe et la pression interne.

2.3.1 Température

Le chauffage réel de la matière par rapport à l'énergie thermique dépensée possède un rendement faible et peut constituer le coût principal du procédé. Ce rendement est fonction de la qualité des différents transferts thermiques impliqués (convection, conduction et radiation) et sont estimés dans le Tableau 9. Le rendement est de l'ordre de 10 à 40 % pour un chauffage dans un four à convection et s'élève à plus de 80 % pour un moule équipé de canaux d'huile ou d'éléments électriques chauffants.

	Source de chaleur	Rendement
Four	Gaz	50 %
	Résistances électriques	10 à 40 %
Moule	Canaux d'huile	> 80 %
	Eléments électriques intégrés	> 80 %

Tableau 9 : Rendements des différentes sources de chaleur sur le chauffage de la matière [CRA 02]

Au-delà du coût énergétique, la source de chaleur employée ainsi que le design du moule impactent fortement l'homogénéité thermique de la matière. De manière générale, la température de la matière ne peut être gérée que par celle du moule. Or la température du four (ou du moule pour les machines sans four) est la seule contrôlable par l'opérateur. L'air interne stagnant dans la cavité du moule, étant très isolant, il apporte et extrait très peu de chaleur à la matière. La surface externe de la pièce subit alors des variations de température plus brutales que la surface interne. A contrario, pour le procédé réactif et dans le cas d'une polymérisation très exothermique, le cœur du matériau peut percevoir la plus grande variation de température. Ce phénomène limite souvent la masse injectée et exige une injection en multi-couches.

Pour le rotomoulage classique, la température du four est consignée largement au-dessus de celle désirée pour la matière. Cette différence permet d'accélérer le chauffage de la poudre chargée à température ambiante et de raccourcir les temps de cycle. Le moule est généralement sorti du four dès que l'air interne approche la température de dégradation du polymère [TCH 04']. Les températures recommandées pour chaque polymère sont données dans le Tableau 10.

Polymère	Température four (°C)	Température max air interne (°C)
HDPE	300	210
LDPE	275	210
XLPE	260	180
PP	325	240
PC	375	265
PVC	200	130
ABS	350	300
ETFE	325	290
PA6	325	230

Tableau 10 : Recommandations des températures du four et air interne max en fonction des polymères [CRA 93]

La température est le paramètre clé du rotomoulage car elle va déterminer la viscosité de la matière et ainsi sa capacité à fluer et se répartir sur les parois.

Pour la voie fondue, à une fréquence donnée, une température est associée à une seule viscosité. Ainsi, plus la température du polymère augmente plus sa viscosité à l'état fondu diminue. Pour les polymères de haute masse molaire, plus la fréquence de sollicitation est faible, plus la viscosité apparente est élevée (Figure 37). Comme le rotomoulage n'induit quasiment pas de cisaillement, cette viscosité est relativement élevée, stable en fréquence et ne dépend que de la température.

Dans le cas du rotomoulage réactif, il faut rajouter une nouvelle contrainte : l'exothermie de la réaction de polymérisation. En effet, cette chaleur est difficilement extractible par les parois du moule. Si elle est très élevée, le procédé devient contrôlé par l'exothermie et ne nécessite aucun apport calorifique supplémentaire. Le chauffage du moule ne sert alors qu'à activer la réaction. Attention quand même car plus l'activation est importante, plus l'exothermie est brutale.

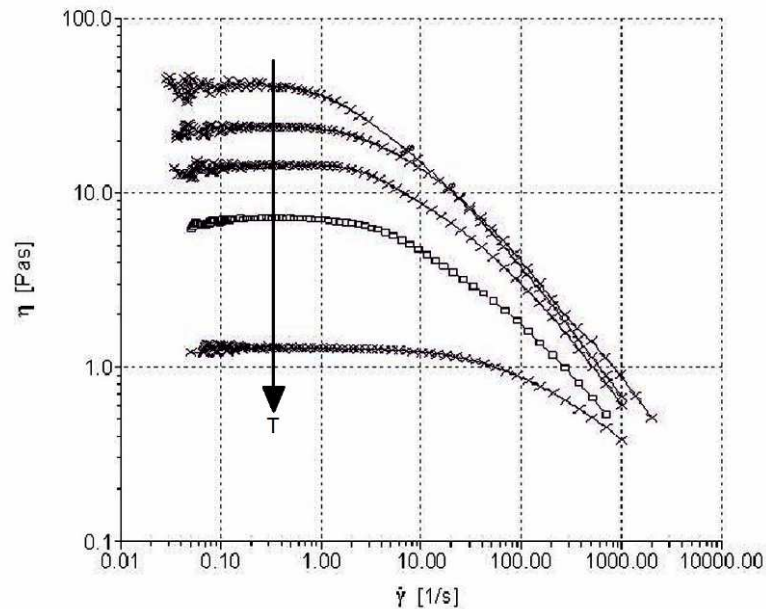


Figure 37 : Viscosité à l'état fondu d'un polymère en fonction de la fréquence de sollicitation pour 5 températures

Cette exothermie peut provoquer de nombreuses conséquences sur le mélange réactionnel. Si la viscosité du mélange possède une thermo-dépendance élevée, la viscosité peut diminuer en dessous du seuil d'écoulement rotationnel de la matière sur le moule. Dans ce cas-là, la matière s'effondre au fond du moule et forme une flaque. Par effet de masse, l'exothermie augmente encore plus ce qui peut provoquer soit une dégradation des polymères thermosensibles soit une hausse brutale de la viscosité des polymères thermodurcissables (gélification). Dans le cas d'un thermodurcissable dont la polymérisation est très exothermique, il faut s'assurer que la viscosité du mélange ne descende jamais en deçà du seuil d'écoulement rotationnel. Si l'on ne peut éviter un tel événement, il faut que la réaction soit suffisamment lente pour que la viscosité ne diverge pas brutalement et ainsi laisser le temps à la matière de se répartir à nouveau sur les parois du moule.

Le refroidissement est une étape clé notamment pour les polymères semi-cristallins. En effet, leurs caractéristiques mécaniques telles que le module d'Young ou la résistance à l'impact sont fortement influencées par la vitesse de refroidissement imposée pendant leur cristallisation (Tableau 11) [PIC 06].

Taille des sphérolites	-
Module d'Young	-
Résistance à rupture	-
Allongement à rupture	+
Résistance à l'impact	+
Résistance à la fissuration	+
Transmission de la lumière	+

Tableau 11 : Effet d'une augmentation de la vitesse de refroidissement sur les propriétés d'un polymère semi-cristallin

Le Tableau 12 donne les vitesses de cristallisation de polymères communs 30°C en-dessous de leur fusion [ELI 84]. On note aisément que le PE cristallise beaucoup plus vite que les autres polymères. Ainsi, il peut être refroidi à très grande vitesse sans trop

impacter la morphologie cristalline finale. Le PE rotomoulé est couramment refroidi par un spray d'eau sur le moule. Les autres polymères tendent à être refroidis plus lentement à l'air ambiant ou sous un flux d'air sur le moule.

Polymère	Densité	Gamme de cristallinité (%)	Vitesse de cristallisation ($\mu\text{m}/\text{min}$)
PE	0,91 à 0,97	35 à 90	5000
PA 66	1,15	50 à 60	1200
PA 6	1,14	40 à 50	150
PP	0,92 à 0,94	45 à 55	20
PET	1,13 à 1,45	0 à 40	10

Tableau 12 : Propriétés de cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins [ELI 84]

Un refroidissement trop brutal sur un semi-cristallin provoque une structure macromoléculaire métastable. Si le polymère est employé au dessus de sa T_g , il verra sa morphologie évoluer vers l'équilibre. Cette post-cristallisation engendre souvent un gauchissement et une distorsion du matériau au cours du temps.

Lors du refroidissement, le gradient thermique au sein de l'épaisseur de la pièce est inévitable car la surface en contact avec le moule réagit plus vite que la surface interne écrantée par le polymère et l'air interne. Ainsi, les pièces épaisses possèdent un gradient de morphologie caractéristique. Plus on se rapproche de la surface interne, plus les sphérolites sont peu nombreuses mais de grandes dimensions car la croissance est favorisée. Inversement, en surface externe, la nucléation provoque une forte concentration de petites sphérolites [CRA 98]. Plus le refroidissement est rapide, plus le gradient thermique est important, plus ce gradient morphologique s'opère (Figure 38).

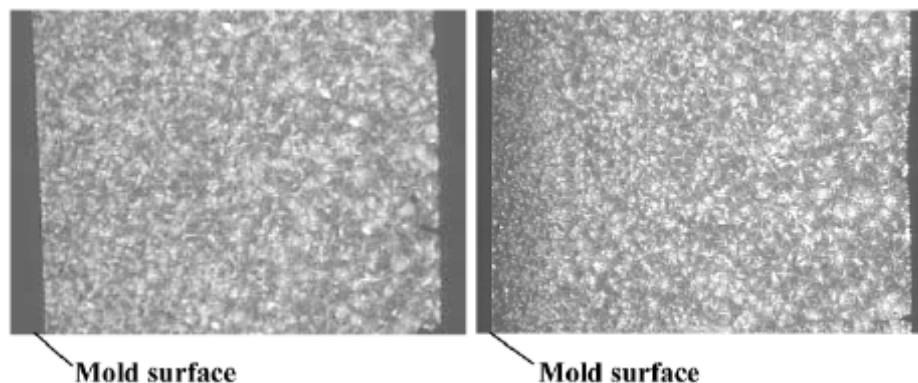


Figure 38 : Effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des sphérolites du PP.

Gauche : refroidissement à l'air, droite : refroidissement à l'eau [CRA 98]

La masse de la pièce est un paramètre fondamental directement relié à la température. En effet, plus la masse est élevée, plus elle est longue à chauffer ou à refroidir. Pour le rotomoulage classique en suivant le nombre de Fourier, le temps de chauffe et de refroidissement doit augmenter proportionnellement au carré de l'épaisseur finale du matériau.

Pour le rotomoulage réactif, ce même phénomène rentre en jeu. Cependant, il faut en plus rajouter l'effet de masse liée à l'exothermie de la réaction. En effet, l'exothermie de réaction est proportionnelle à la masse. Comme la chaleur est difficilement

extractible du cœur de la matière, elle s'accumule par auto-accélération de la réaction favorisant le risque de prise en masse de la flaque. Ainsi pour le procédé réactif, il est très difficile de prédire les temps de cycle lors d'une modification de la masse. Des augmentations de masse s'accompagnent bien souvent d'une diminution des températures de consigne afin de pouvoir dissiper la chaleur de réaction au cours du temps.

2.3.2 Vitesses des axes

La vitesse des axes est le second paramètre variable sur une rotomouleuse. Il est tout d'abord nécessaire de différencier la vitesse relative de l'axe secondaire (v_2) de sa vitesse absolue (v_{2abs}) somme de la vitesse primaire (v_1) et secondaire (v_2). Suivant la machine (ou l'emplacement du tachymètre), il peut être donné soit l'une soit l'autre. Le ratio des deux vitesses est toujours quant à lui calculé sur la vitesse relative tel que :

$$r = v_1 / v_2 \text{ avec } v_2 = v_{2abs} - v_1$$

L'effet de la rotation sur le procédé n'a été étudié que de façon empirique et peu d'influence lui a été accordée sur le procédé classique. D'ailleurs, les premières machines étaient vendues avec un ratio vitesse primaire sur secondaire fixé à 4 pour 1. Il a été montré par la suite que l'épaisseur répartie sur les différentes surfaces de la paroi dépendait de la régularité de chaque passage de ces surfaces dans la flaque. Aujourd'hui, toutes les machines comportent une indépendance des vitesses sur les 2 axes augmentant la versatilité des géométries des pièces. Mc Neill Akron Co a donné quelques recommandations pour les ratios suivant la forme des pièces rotomoulées (Tableau 13). Ces recommandations ne sont cependant justifiées par aucune démarche scientifique et ne s'appuient que sur l'expérience.

Ratio	Forme de la pièce
8/1	Oblongues, tubes droits (monté horizontalement)
5/1	Tuyaux
4/1	Cubes, balles, boîtes rectangulaires
2/1	Anneau, pneus, mannequins
1/3	Parallélépipèdes, valise
1/4	Tuyaux courbés
1/5	Cylindres (monté verticalement)

Tableau 13 : Ratios des vitesses recommandés suivant la forme de la pièce (Mc Neill Co.)

Les vitesses appropriées ne dépendent pas que du ratio. La répartition est aussi contrôlée par la vitesse tangentielle V telle que $V = R\omega$ avec R la distance entre le moule et le centre des 2 axes et ω la vitesse angulaire. La différence entre la vitesse des axes et la vitesse tangentielle attribuable à la vitesse locale de la matière explique pourquoi l'épaisseur de matière aux coins extérieurs est toujours plus importante que celle aux angles rentrants. En effet, plus on s'éloigne du centre des 2 axes, plus la vitesse tangentielle augmente et plus l'épaisseur répartie augmente à viscosité constante. Ainsi, les rayons de courbure et la position du moule par rapport au centre des 2 axes peuvent impacter très sérieusement l'uniformité de l'épaisseur.

2.3.3 Pression dans le moule

Le rotomoulage ne nécessite pas de pression de fermeture du moule particulière. Ainsi, l'étanchéité du moule n'est généralement assurée par les moulistes que pour le matériau le moins visqueux utilisé. Le moule n'est donc que très rarement étanche aux gaz.

Néanmoins, si aucun événement n'est utilisé, la répartition de la première couche de matière enferme une quantité finie d'air. Comme cette répartition a généralement lieu à haute température, le refroidissement provoque une sérieuse dépression au sein de la pièce. Ce phénomène peut provoquer un effondrement de la pièce voire une déformation du moule dans les cas extrêmes.

Afin d'éviter cette dépression, plusieurs méthodes ont fait leur preuve. L'utilisation d'un événement reste la plus simple. Cet événement peut être sous la forme d'un tube traversant le moule suffisamment entrant pour que la matière ne puisse y ressortir. Cet événement est également utilisé pour introduire la matière lors du rotomoulage d'une seconde couche. Le cylindre de l'événement tend à être surmoulé par la matière dans cette configuration.

Une autre méthode consiste à charger la poudre de polymère avec de la neige carbonique. La sublimation du CO₂ permet de compenser la dépression et en plus de limiter l'oxydation à la surface interne du matériau.

A présent, les nouvelles rotomouleuses étanches, possèdent des bras creux équipés en gaz permettant une régulation positive de la pression à l'intérieur du moule. Une surpression est poussée jusqu'à +0,4 bar pendant la cristallisation afin de limiter le retrait. Au-delà de la stabilité dimensionnelle, le contact maintenu entre le moule et la pièce améliore le transfert thermique et diminue les temps de cycle. Pour les polymères thermosensibles, un gaz neutre (dioxyde de carbone, azote ou plus rarement argon) est balayé dans la cavité du moule.

Au-delà du refroidissement, l'usage d'une surpression ou d'une dépression lors des périodes de chauffe est un usage courant chez les industriels. En effet, une surpression permet d'augmenter le taux de saturation en gaz du polymère fondu et ainsi d'éliminer les porosités visibles. Cependant, le polymère se retrouve sursaturé en gaz ce qui peut diminuer ces propriétés mécaniques. C'est pourquoi certains industriels préfèrent la méthode inverse. En effet, le vide augmente dans un premier temps le diamètre des bulles mais ces dernières remontent et peuvent coalescer avec la surface libre. Cette méthode s'avère efficace sur les formulations suffisamment fluides pour permettre la diffusion des porosités. La mise en dépression du moule permet ainsi d'augmenter la densité des pièces.

2.4 Polymères réactifs

Toute polymérisation d'un système réactif potentiellement transformable par rotomoulage doit répondre à plusieurs critères :

- La polymérisation doit être totale (pendant le procédé ou après post-cuisson),
- La réaction ne doit pas créer de sous-produits,
- Les monomères sont des diluants réactifs et aucun solvant ne peut être utilisé,
- La polymérisation ne doit nécessiter aucun cisaillement afin d'atteindre des conversions élevées,
- La viscosité initiale doit être suffisamment basse pour pouvoir répartir la matière,
- Le temps de polymérisation doit être faible pour être industriellement concurrentiel,
- Les masses molaires doivent être suffisamment élevées pour acquérir des propriétés mécaniques durables.

2.4.1 Polymères rotomoulés

La liste des systèmes réactifs testés en rotomoulage et décrits dans la littérature est exhaustive. Cependant, l'utilisation commerciale reste rare et constitue moins d'1% des pièces rotomoulées.

2.4.1.1 Polyamide 6 et ses dérivés

Le polyamide 6 réactif est à ce jour le plus employé par les industriels pour le RRM. En effet, il possède des propriétés thermomécaniques largement supérieures aux polyoléfinés. De plus, sa polarité et sa semi-cristallinité le rendent particulièrement résistant aux solvants et aux espèces hydrophobes. Les réservoirs d'essence sont ainsi la première application du PA6 rotomoulé.

Le monomère (ϵ -caprolactame) est polymérisé avec un amorceur anionique en présence d'un activateur aux environs de 150°C. L'évolution strictement positive de la viscosité due à la polymérisation et à la cristallisation simultanée du système permet une répartition de la matière en moins de 10 minutes.

Le polyamide 6 est une formulation aisément modifiable comme il a été vu dans le chapitre précédent. La faible viscosité du système initial a permis l'addition de charges telles que des billes de verre. A des taux de 7%, Harkin-Jones [HAR 92] a noté que les charges ne modifient pas trop le flux du système initial mais ralentit la hausse de viscosité.

Quelques dérivés du PA6 ont aussi été rotomoulés comme le Nyrin® [HAR 96]. Ce système vendu par DSM est basé sur la copolymérisation anionique d' ϵ -caprolactame avec un élastomère fonctionnalisé. Il est employé pour ses performances à l'impact supérieures au PA6 sans modification de sa température de fusion.

Un autre dérivé du PA6 rotomoulé par Rusu et al [RUS 04] est le copolymère PA6/12. Le PA12 peut être synthétisé par polymérisation anionique du ω -laurolactame en utilisant des activateurs et des amorceurs similaires à ceux du PA6 [VER 06][WOL 03]. Contrairement au PA6, la polymérisation doit être conduite au-dessus de la température de fusion du polymère ($T_f=175^\circ\text{C}$) pour augmenter la faible vitesse de réaction et éviter une cristallisation prématurée [LUI 99]. Afin d'éviter cet inconvénient, la copolymérisation des 2 monomères miscibles (ω -laurolactame et ϵ -caprolactame) permet d'une part d'abaisser la température de fusion du lauro lactame ($T_f=154^\circ\text{C}$) et d'autre part d'accélérer sa polymérisation à faible température. Le copolymère statistique formé possède une seule fusion et ses propriétés sont directement fonction de la fraction en chaque monomère [RIC 01].

Pour les applications de packaging, le PA6 peut être rotomoulé par voie anionique en bicouche avec un PE greffé anhydride maléique (PEGMA) ou un PP [BAR 08]. Le PE ou le PP assure l'étanchéité à l'humidité alors que la fonctionnalisation du PE avec une fonction polaire permet une bonne adhésion entre les deux couches [LAM 06].

2.4.1.2 Plastisol de polyvinyle de chlorure (PVC)

Le PVC n'est en réalité pas un polymère réactif car il est rotomoulé sous forme d'un plastisol. Le plastisol est une suspension de PVC dispersé dans un plastifiant phtalate. Il gélifie de manière irréversible avec la température par gonflement du polymère. Les propriétés mécaniques ne sont acquises qu'après fusion totale des microcristallites à 190°C [NAK 81]. La répartition de la matière sur la paroi du moule est réalisée lors du processus de gélification physique. L'évolution de la viscosité du plastisol en température illustrée sur la Figure 39 est typiquement celui d'un polymère réactif.

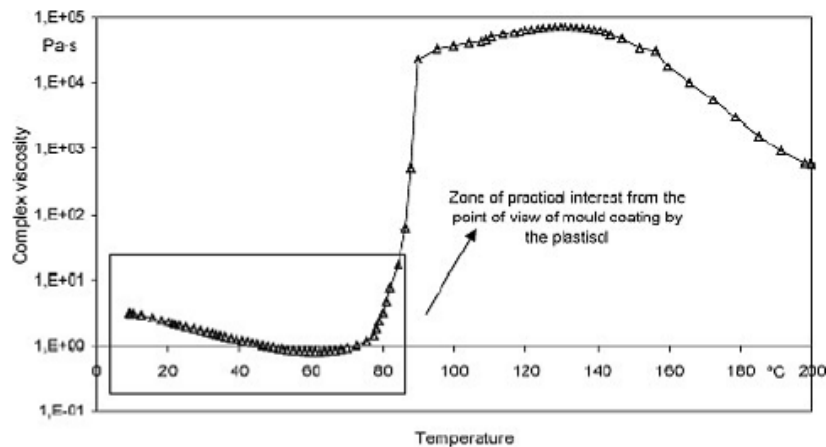


Figure 39 : Evolution typique de la viscosité du PVC plastisol lors du RRM [MAR 05]

2.4.1.3 Thermodurcissables et élastomères

Les thermodurcissables (et les élastomères) possèdent un faible coût de mise en forme. En effet, les résines sont bien souvent liquides à température ambiante et nécessitent des énergies d'activation relativement faibles. La forte exothermie de réaction suffit à auto-entretenir la chaleur initialement apportée. De plus, ils forment des polymères amorphes dont le refroidissement n'est pas critique. Ainsi, le coût énergétique de ces matériaux sont faibles et les temps cycles raccourcis.

Cependant, leur comportement rhéologique pendant leur mise en forme n'est pas maîtrisé. La chute initiale de la viscosité liée à l'exothermie suivie d'une hausse exponentielle à cause de la gélification est problématique pour assurer la répartition de la matière avant une prise en masse dans la flaque. La mise en forme des thermodurcissables nécessite donc beaucoup d'essais avant de contrôler le procédé. Or, leur synthèse est irréversible et ils ne sont pas recyclables. Ces raisons expliquent le peu d'industrialisation du rotomoulage des thermodurcissables.

- Polydicyclopentadiène (PDCPD)

La mise en forme du polydicyclopentadiène (PDCPD) par rotomoulage réactif a été brevetée en 1989 par Blunt et al [BLU 89]. Sa synthèse décrite dans la Figure 40 repose sur l'ouverture de cycle du cyclopentadiène (DCPD) par métathèse (ROMP : ring opening metathesis polymerization) avec des catalyseurs métalliques. Il possède un risque très élevé de réticulation par ouverture de cycle suivant les catalyseurs utilisés [DAV 98]. Ainsi, il est souvent considéré comme un thermodurcissable.

Toplosky et al [TOP 06] ont étudié les propriétés du PDCPD pour des applications de stockage cryogénique dans des réservoirs rotomoulés par voie réactive. Une comparaison des propriétés mécaniques à 77 K a été réalisée avec d'autres thermodurcissables et est présentée dans le Tableau 14. Le PDCPD présente à température cryogénique un module d'Young plus faible, une contrainte comparable mais un allongement supérieur aux époxy et polyesters. Ces données supposent une bonne ténacité du PDCPD pour les applications à basse température.

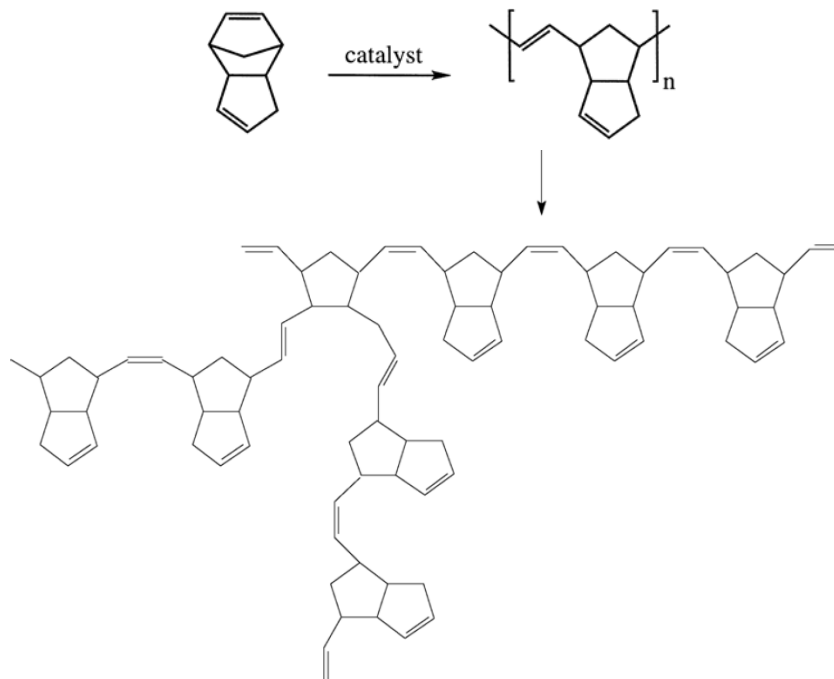


Figure 40 : Polymérisation du dicyclopentadiène et réticulation [DAV 98]

Material	Young's Modulus GPa	Tensile Strength MPa	Elongation %	Thermal Contraction	
				To 77 K %	to 4 K %
Poly-DCPD	5	130 to 143	4 to 6	1.3 to 1.5	1.4 to 1.6
Epoxies	6 to 8	90 to 150	2 to 3		0.8 to 1.2
Polyester	5 to 6	70 to 110	2 to 3		1.2 to 1.3
Cyanate Ester	5 to 6	70 to 110	2 to 3		1.0 to 1.2
Vinyl Ester	6 to 7	120 to 150	2 to 3		1.2 to 1.3
Polyphenylene	10 to 12	120 to 170	1 to 1.2	0.4 to 0.5	0.5 to 0.6

Tableau 14 : Propriétés mécaniques de thermodurcissables à 77 K [TOP 06]

Le rotomoulage réactif du dicyclopentadiène a pu également être réalisé sur un moule cylindrique en rotation monoaxiale par la Queen's University de Belfast [BAR 05] [COR 03].

- Polyesters insaturés

Les polyesters insaturés (UP : unsaturated polyester) sont l'un des premiers systèmes réactifs rotomoulés à échelle industrielle. En effet dès les années 50, des lampes rotomoulées en polyester chargé étaient commercialisées. Ces thermodurcissables sont préparés par la réaction en chaîne de polyesters linéaires présentant des insaturations avec un diluant réactif vinyle (styrène) en présence d'un catalyseur radicalaire (peroxyde). Ils sont généralement chargés (jusqu'à 70% massique) afin de limiter leur retrait très important. Il possède la particularité d'une exothermie élevée mais sensible seulement après gélification. Les polyesters insaturés présentent le meilleur ratio prix / performance des thermodurcissables.

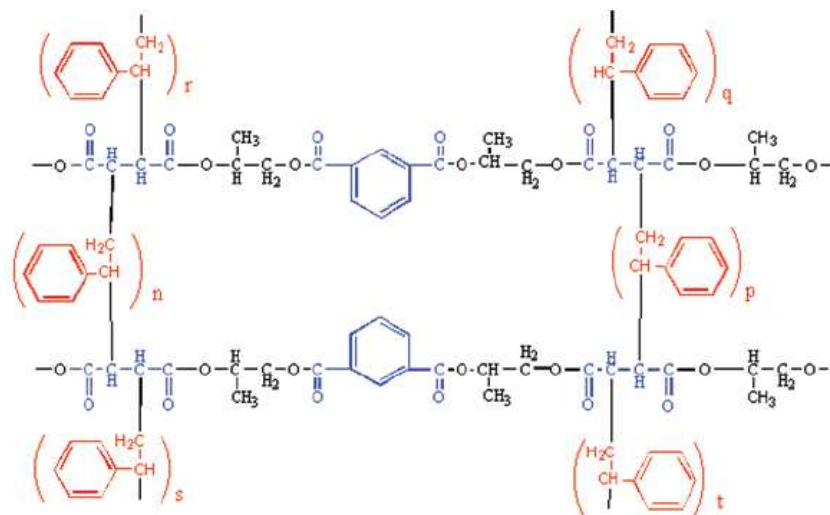


Figure 41 : Exemple d'un réseau polyester insaturé

- Polyépoxydes

Les époxy, souvent comparés aux polyesters, possèdent un plus faible retrait, une meilleure adhésion et une meilleure résistance thermique et chimique. Cependant, leur coût est plus élevé ce qui limite son utilisation. Les époxy nécessitent une énergie d'activation importante et possèdent une forte exothermie. Ces deux paramètres sont critiques pour le procédé engendrant une hausse de viscosité très brutale lors du gel à partir d'une viscosité très basse. Mounif [MOU 08] a ainsi répondu à cette problématique en introduisant du PMMA de haute masse molaire dans la formulation époxy initiale (DGEBA / IPDA) afin de surélever la viscosité lors du procédé et de diluer l'exothermie. Viale [VIA 09] a déterminé par chemorhéologie *ex situ* la petite fenêtre de processabilité de deux formulations époxy : DGEBA MXDA + DGEBA IPDA. Dans la même idée que Mounif, il parvient à répartir la matière sur les parois avant le gel en prépolymérisant les précurseurs.

- Polyuréthanes

Les polyuréthanes (PUR) sont des polymères formés par polycondensation à partir de diisocyanates et de polyols (Figure 42). Suivant la masse entre noeuds, le réseau obtenu peut être rigide avec une T_g supérieure à l'ambiante ou souple comme un élastomère. Il est à noter que des polyuréthanes thermoplastiques (TPU) existent et sont synthétisés en s'assurant d'une fonctionnalité égale à 2 des précurseurs. Les PUR ont déjà été étudiés en rotomoulage par Viale [VIA 08] et Harkin Jones [HAR 96]. Ils observent une nette chute de la viscosité avant le gel liée à l'exothermie malgré une oligomérisation des polyols.

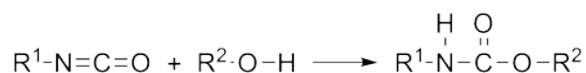


Figure 42 : Fonction uréthane formée à partir d'un isocyanate et d'un alcool

- Silicones

Les élastomères silicone sont synthétisés par la réticulation du polydiméthylsiloxane (PDMS) illustré sur la Figure 43. Ils se distinguent des thermodurcissables par leur

faible température de transition vitreuse qui leur procure une grande flexibilité. Considéré comme non-organiques, ils possèdent des propriétés particulières : une grande inertie chimique et thermique, une faible tension de surface, une perméabilité aux gaz élevée et des propriétés mécaniques peu évolutives avec la température. Particulièrement souple et résistant au déchirement, le polymère peut être démoulé avec des angles négatifs.

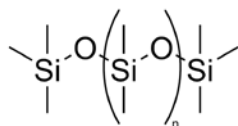


Figure 43 : Polydiméthylsiloxane

2.4.2 Polymères alternatifs potentiellement rotomoulables

Au-delà des systèmes réactifs testés, de nombreux polymères seraient potentiellement transformables par rotomoulage. Ils sont distingués ici suivant leur mode de synthèse.

2.4.2.1 Polymérisation de monomères vinyliques

Le procédé de pultrusion réactive à base de PMMA a déjà été mentionné avec succès dans la littérature [MA 91]. La polymérisation radicalaire du monomère méthylméthacrylate en son polymère, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est usuellement conduite à des températures proches de 40°C en utilisant des amorceurs peroxydes (Figure 44). A plus faibles températures, le temps de réaction excéderait 16h. Inversement, de plus hautes températures peuvent constituer un autre problème. En effet, la forte exothermie de réaction (460 J/g) tend à provoquer l'évaporation du monomère ce qui résulterait à du vide dans le matériau final. Durant la polymérisation, la masse volumique augmente de 0,9 g/cm³ (monomère) à 1,2 g/cm³ (polymère). Ainsi pour limiter le retrait, un prépolymère est utilisé (dissolution du PMMA dans son monomère).

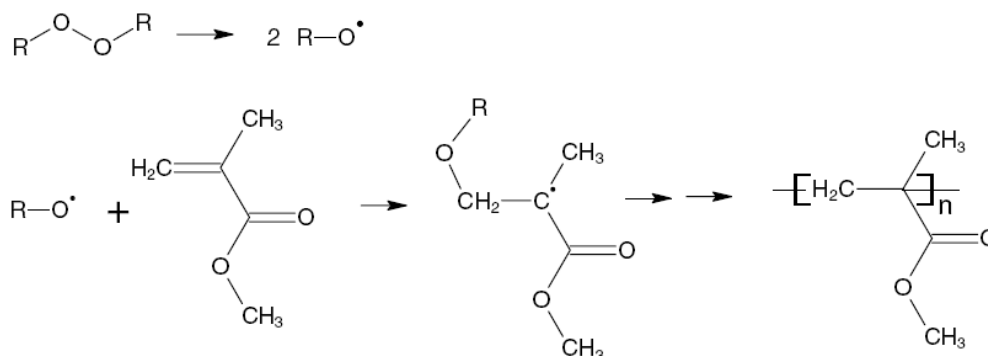


Figure 44 : Synthèse radicalaire du PMMA [MA 91]

2.4.2.2 Dépolymérisation / Repolymérisation

Dow Chemicals a développé des polyuréthanes thermoplastiques (TPU) pour les procédés réactifs avec une chimie bien différente. Alors que la plupart des PU sont synthétisés lors du procédé à partir de leurs monomères (diisocyanates + polyalcools), Dow utilise des polymères linéaires de haute masse molaire comme point de départ et fait appel à un mécanisme de dépolymérisation-repolymérisation (DPRP) [HOO 00]. Sous la chaleur, la dépolymérisation en fraction de faible masse se produit ce qui induit

une réduction significative de la viscosité (la liaison uréthane étant réversible à 150°C). Un refroidissement induit la repolymérisation ainsi la masse molaire remonte jusqu'à sa valeur initiale. Un minimum de viscosité de quelques Pa.s est atteint à une température du procédé de 270°C. Au-delà de cette température le matériau perd sa capacité à se repolymériser. Ce mécanisme est utilisé par la société Fulcrum Composites Company (USA) pour la production de profilés à base de TPU renforcé par des fibres continues.

2.4.2.3 Polymérisation par ouverture de cycle (ROP)

- Polyamides

La polymérisation anionique des lactames (Figure 45) est jusqu'à maintenant le moyen le plus développé pour la synthèse de polyamides par ROP lors de procédés réactifs. La ROP du caprolactame en PA6 a été découverte au début des années 40 et a été exploitée commercialement depuis par BASF, Bayer, DSM et Monsanto. Elle est actuellement utilisée industriellement pour le rotomoulage réactif tout comme pour le PA12 à base de laurolactame parfois appelée laurylactame. Cependant, d'autres lactames sont susceptibles d'être polymérisés par ROP [UDI 97]. Leurs propriétés thermiques sont indiquées dans le Tableau 15.

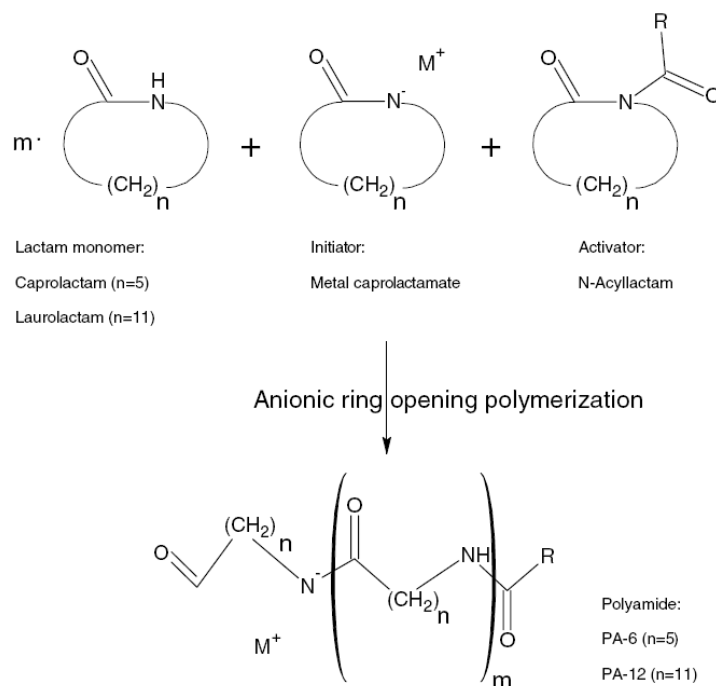


Figure 45 : Polymérisation anionique par ouverture de cycle de lactames

	Nombre de carbones	T _{f0} (°C) monomère	T _{g∞} (°C) polymère	T _{f∞} (°C) polymère
Propiolactame	3	75	110	320
Pyrrolidone	4	24	80	260
Piperidone	5	38	-	260
Caprolactame	6	70	50	220
Enantholactame	7	37	50	230
Caprylolactame	8	73	50	200
Laurolactame	12	151	40	175

Tableau 15 : Propriétés thermiques des polyamides et de leurs monomères [UDI 97]

- Polycaprolactone (PCL)

La polymérisation de la caprolactone par ouverture de cycle est généralement initiée par un alkoxyde d'aluminium ou un octanoate d'étain. Des taux de conversion de 99% ont été obtenus dans une bi-vis à 150°C et 130 rpm avec un temps de résidence maximum de 2 minutes [RAQ 06]. L'extrusion est réalisée sous flux d'azote pour limiter l'humidité laquelle stopperait la polymérisation anionique.

- Polydioxanone (PPDX)

Le poly(1,4-dioxane-2-one) est un polymère semi-cristallin biodégradable et biocompatible. Afin de limiter sa dégradation thermique, il est souvent copolymérisé avec quelques % de caprolactone. Le mélange des deux monomères avec l'alkoxyde d'aluminium est extrudé par une bi-vis à 130°C à 130 rpm. Le PPDX a un rendement de 65% mais ce dernier augmente avec la concentration en CL. La conversion est quasi-totale pour une concentration en CL de 8%. Jusqu'à 11% de CL, la cristallisation du PPDX est encore possible mais la fusion est plus basse (95°C).

- Polylactide (PLA)

Le PLA est synthétisé par ouverture de cycle du lactide avec comme système catalytique l'octoate d'étain et la triphénylphosphine. La polymérisation à 99% de l'acide lactique prend 7 minutes par extrusion bi-vis à 180°C alors que 40 minutes sont nécessaires pour une synthèse en masse dans une ampoule. Des copolymères blocs basés sur le PLA ont déjà étudiés notamment avec la PCL et le polyéthylène glycol (PEG) par extrusion réactive [JAC 00'] [JAC 00].

2.4.2.4 Métathèse de polymérisation par ouverture de cycle (ROMP)

La synthèse de macrocycles polyesters et leur polymérisation par métathèse (ROMP) ont été initialement étudié par D. J. Brunelle et son groupe de recherche à General Electric Corporation, USA [BRU 98]. Ils ont notamment mis au point le procédé réactif du polyéthylène téréphthalate (PET) et du polybutylène téréphthalate (PBT). Ce dernier était commercialisé spécifiquement pour la production de composites sous le nom Cyclics[®] par Cyclics Corporation, USA.

- Polyéthylène téréphthalate (PET)

Des oligomères macrocycliques peuvent être obtenus par cyclodépolymérisation (CDP) d'un PET linéaire et successivement repolymérisés par ROMP en un PET de haute masse molaire. La figure ci-dessous montre la polymérisation d'un PET en utilisant un dimère cyclique ($T_f=225^\circ\text{C}$). Jusqu'à 100% de conversion à 250-325°C sont obtenus en quelques heures sans catalyseur alors que l'addition d'un catalyseur réduit le temps de réaction à 3-15 min à 225°C. La viscosité initiale du dimère fondu est de 30 mPa.s [NAG 01].

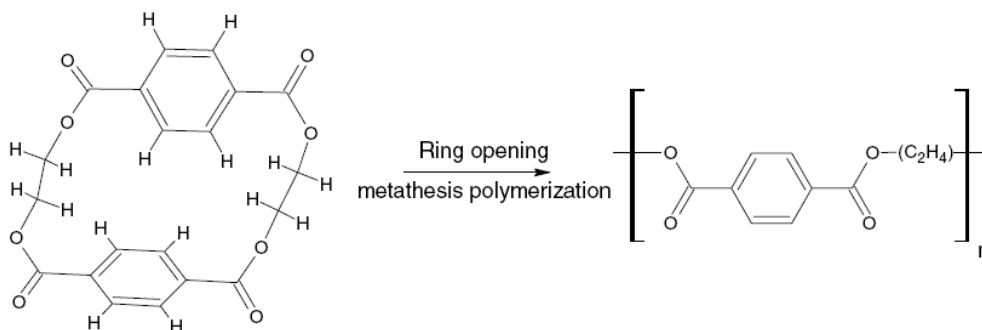


Figure 46 : Polymérisation par ouverture de cycle du PET [RIJ 07]

- Polybutylène téréphtalate (PBT)

La dépolymérisation du PBT linéaire produit un mélange d'oligomères lesquels peuvent être repolymérisés directement en un PBT semi cristallin de haute masse molaire ($M_w = 445\,000$ g/mol) à 180-200°C par addition d'un amorceur à base de titane [BRU 99]. Le mélange d'oligomères possède une viscosité de 150 mPa.s à 150°C, laquelle chute à 30 mPa.s à 190°C. Lors du procédé à 190°C sous atmosphère inerte la viscosité atteint 1 Pa.s en 5 minutes et une conversion finale de 95-99% est atteinte sous 30 minutes. Bien que la polymérisation ne soit pas exothermique, la cristallisation génère 67 J/g de chaleur. Les propriétés finales dépendent de la température de polymérisation. Lorsqu'il est polymérisé en isotherme sous sa température de fusion ($T_f = 220-267^\circ\text{C}$), le PBT est très cristallin et tend à devenir fragile (élongation à rupture = 1,8%) [PAR 04]. Un cycle de fusion – refroidissement peut être nécessaire pour revenir à un comportement ductile.

Des procédés proches du RTM (resin transfert molding) pour la production de PBT renforcé par des fibres sont développés à l'université du Delaware (USA) et au KU Leuven (Belgique) alors que la National University of Ireland développe des technologies RFI (Resin Film Infusion) en utilisant des systèmes monocomposants.

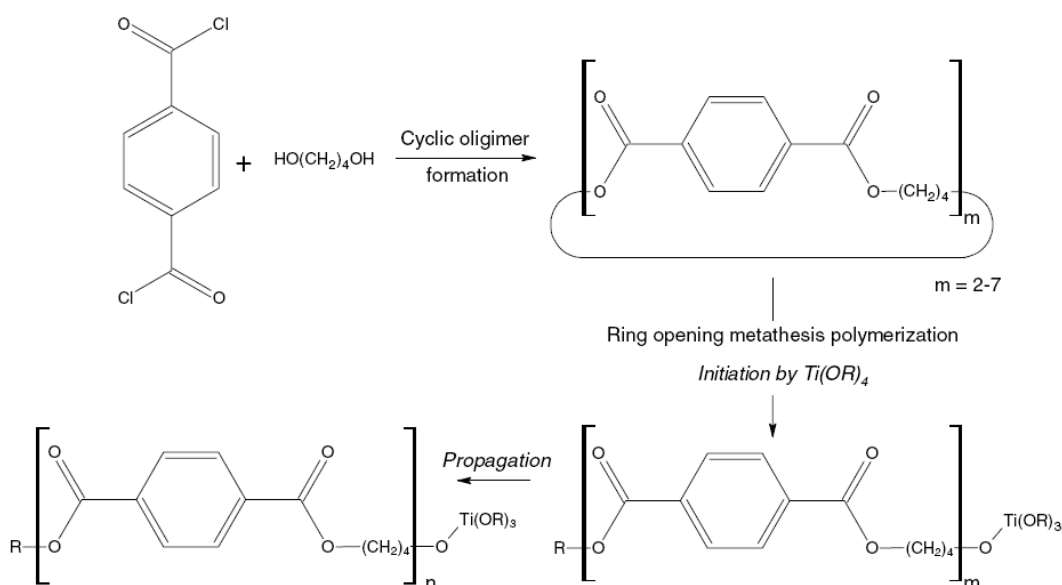


Figure 47 : Polymérisation par ouverture de cycle du PBT [RIJ 07]

Des copolymères statistiques PBT-PET peuvent également être obtenus par copolymérisation par ouverture des deux oligomères cycliques simultanément introduits [BRU 98].

- PC : Polycarbonate

Des macrocycles du bisphénol A ($T_f=200-210^\circ\text{C}$) peuvent être également polymérisés en polycarbonate par ROMP conduite à $240-280^\circ\text{C}$ en utilisant des amorceurs ioniques [STE 89]. Polymérisé à 250°C sous atmosphère inerte, la viscosité initiale du macrocycle fondu est de 1 Pa.s. Un PC de haute masse molaire ($\overline{M}_w = 300\,000$ g/mol) est obtenu en 2 à 5 minutes avec une conversion supérieure à 99%. Le polycarbonate peut être amorphe, semi-cristallin, réticulé, copolymérisé ou même renforcé [SAL 91].

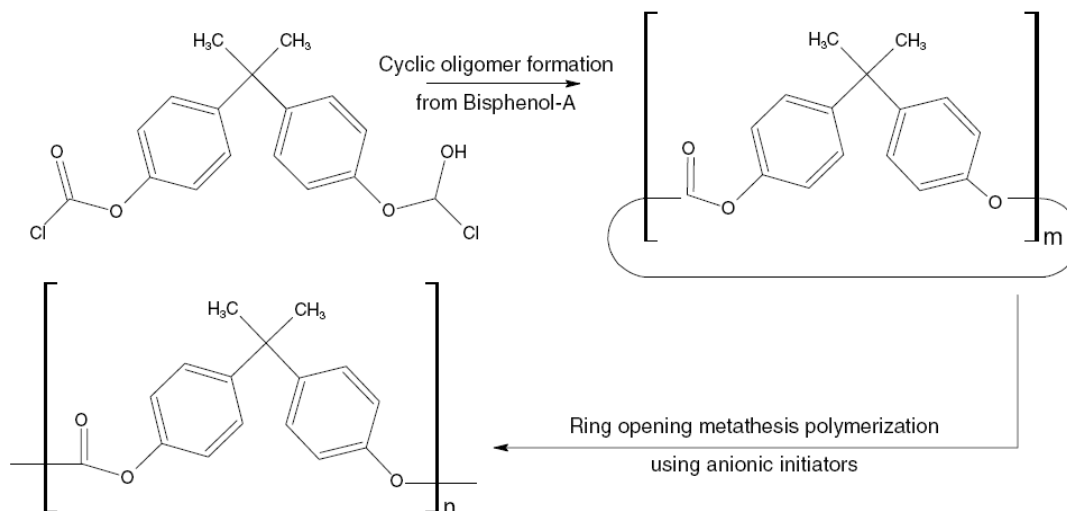


Figure 48 : Polymérisation par ouverture de cycle du polycarbonate [RIJ 07]

- Polyaryléthers

Après la synthèse de macrocycles pour le PBT, le PET et le PC, plusieurs essais ont été réalisés afin de développer des technologies similaires pour fabriquer des thermoplastiques de haute performance (PEEK, PEN, PES, ...) en se concentrant sur la polymérisation par ouverture de cycle de polyaryléthers.

Les premiers résultats ont montré leurs limites. Alors que les plastiques d'ingénierie relativement flexible sont facilement convertibles en précurseur cyclique d'un ou de quelques unités monomères, un nombre bien plus élevé d'unités monomère est nécessaire pour former les macrocycles de polymères hautes performances dont le squelette est très rigide. La haute masse molaire des précurseurs entraîne les problèmes suivants :

- La synthèse des précurseurs cycliques doit être conduite en milieu très dilué. En effet, avant que le cycle ne se ferme, les deux extrémités de la chaîne relativement longue sont éloignées l'une de l'autre. L'extrême dilution du milieu permet de s'assurer que l'extrémité d'une chaîne réagisse avec sa seconde extrémité et non une chaîne voisine. Ainsi, la synthèse requiert d'énormes quantités de solvants et donne un faible rendement.
- Les précurseurs sont généralement des macrocycles de taille variable ce qui induit des différences de propriétés telles que la température de fusion et la solubilité dans les autres oligomères. Ces différences compliquent la synthèse ainsi que le procédé ultérieur de polymérisation.

- Afin d'obtenir des hautes conversions, la polymérisation est conduite à haute température pour deux raisons : (i) la température du procédé doit excéder la température de fusion de tous les oligomères et (ii) la viscosité du polymère en formation doit être suffisamment faible pour induire une mobilité des chaînes suffisante. Malheureusement, à des températures de l'ordre de 300-400°C, des réactions secondaires comme la réticulation sont susceptibles de se produire ce qui réduit les performances mécaniques du polymère.

De récentes études se sont attaquées à cette problématique. La première réponse a été l'utilisation d'unités monomères avec leurs liaisons en méta et ortho au lieu du para pour produire des macrocycles de plus faible masse molaire en échange d'une légère baisse de la stabilité thermique du polymère. La seconde réponse est l'isolation spécifique d'oligomères à bas point de fusion ou à comportement amorphe pour réduire la température de polymérisation.

- PEEK : polyétherétherkétone

La littérature mentionne la synthèse de macrocycles présentant 45, 60 ou 90 unités monomères à partir du 4,4-difluorobenzophénone et l'hydroquinone dans des conditions de haute dilution avec un rendement de 60%. Ces macrocycles sont polymérisés à 350°C pendant 5 minutes en utilisant le fluorure de césium comme amorceur [CHE 96]. Une autre source reporte la synthèse de cycles de 2, 3 et 4 unités monomères mais n'aborde pas la polymérisation [QI 99].

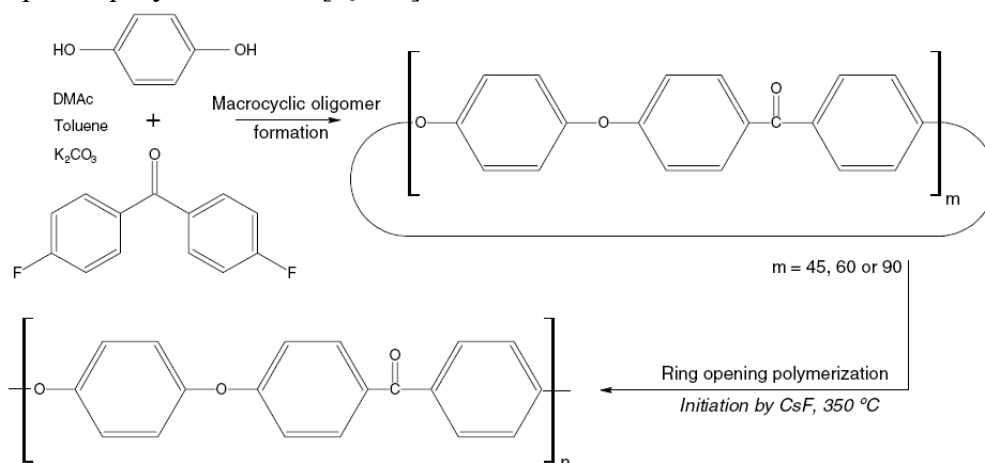


Figure 49 : Voie réactive du PEEK [RIJ 07]

- PEK : polyéthercétone

D'après Jiang et al [JIA 97], des oligomères macrocycliques de polyéthercétone peuvent être produits avec un rendement de 54%. Ces cycles (T_g de 127°) fondus à 280°C peuvent être polymérisés pendant une heure avec 93,5% de conversion. Le polymère formé est légèrement branché et possède une T_g de 216°C ce qui est légèrement inférieure à la qualité commerciale ($T_g = 228^\circ\text{C}$) en raison de la présence d'oligomères non polymérisés agissant comme plastifiants. La polymérisation par ouverture de cycle à 390°C pendant 30 minutes d'un dimère cyclique du PEK en un polymère amorphe ($T_g=162^\circ\text{C}$) a été rapporté par le même auteur.

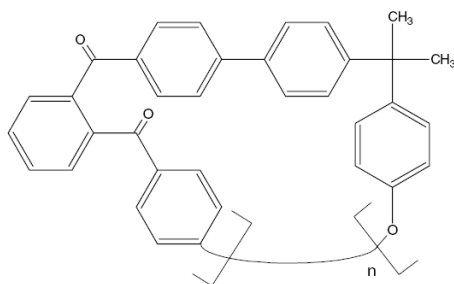


Figure 50 : Précurseur oligomérique du PEK [RIJ 07]

Il a été montré à l'université Mc Gill (Canada) qu'un macrocycle PEK contenant une partie 1,2-dibenzoylbenzène avait une viscosité stable (80 mPa.s à 330°) et pouvait polymériser à 340°C lors de l'addition de l'amorceur nucléophile [WAN 96].

○ PES : polyéthersulfone

De même, la ROMP d'un précurseur cyclique PES a été conduite à 300°C pendant 2 heures [MUL 91].

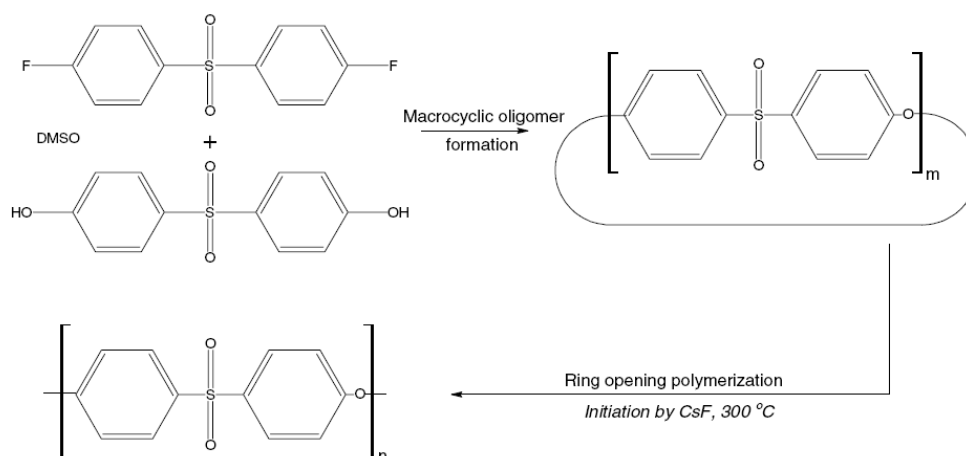


Figure 51 : Voie réactive du PES [RIJ 07]

○ PPS : Polyphénylènesulfide

Miyatake et al [MIY 97] ont réussi à polymériser des cycles de PPS (pentamère et hexamère) à 300°C sous azote. Le polymère de haute masse molaire obtenu est hautement cristallin et possède une température de fusion de 277°C ce qui est comparable au grade commercial de PPS ($T_f=285^\circ\text{C}$).

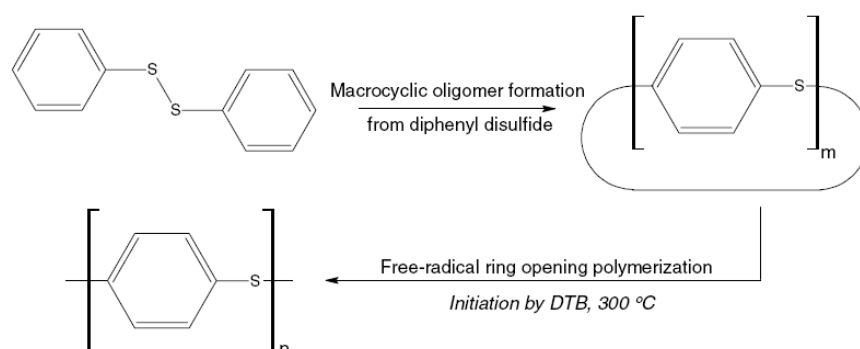


Figure 52 : Voie réactive du PPS [RIJ 07]

- PEN : polyéthylènenaphtalate

D'après Hubbard et al [HUB 96], un mélange d'oligomères de PES possédant une température de fusion de 250-285°C a été synthétisé avec un rendement de 57%. La ROMP a été conduite à 295-300°C pendant 25 minutes en présence d'un amorceur peroxyde. Les propriétés du polymère final ($T_f=261^\circ\text{C}$) souffre des impuretés présentes dans le mélange d'oligomères et des résidus d'amorceurs.

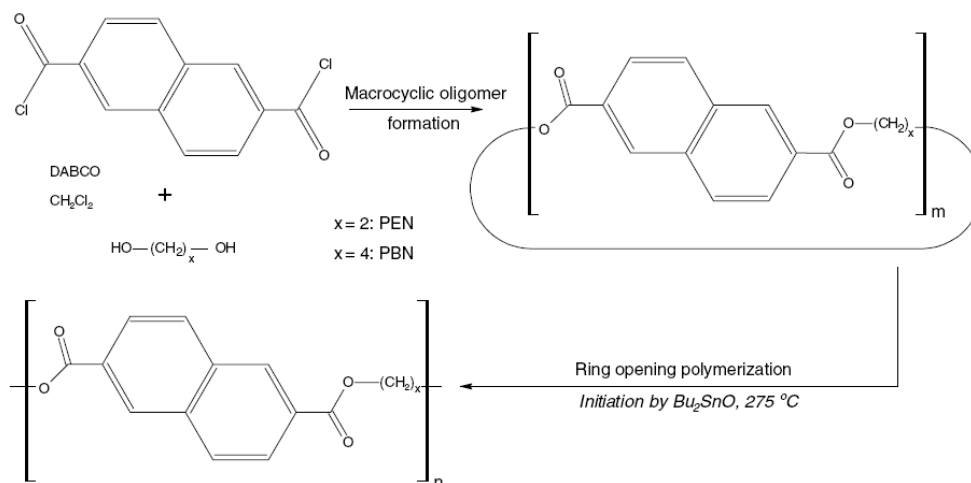


Figure 53 : Voie réactive du PEN et du PBN [RIJ 07]

- PBN : polybutylènenaphtalate

Enfin, des précurseurs macrocycliques de PBN ($T_m=150-220^\circ\text{C}$) ont été synthétisés avec un rendement de 75% [HUB 96]. La ROMP a été conduite à 275°C avec un catalyseur à base d'oxyde d'étain en 15 minutes. Les impuretés linéaires de faibles masses molaires contenues dans le mélange d'oligomères affectent a priori les propriétés finales du matériau.

2.4.3 Bilan

Les polymères réactifs sont peu employés dans le rotomoulage et restent souvent circonscrits au PA6 et au PVC plastisol. Le rotomoulage des thermodurcissables a rarement été étudié dans la littérature et s'avère une exception industriellement en raison d'une processabilité non maîtrisée avec les approches actuelles du procédé.

La conjoncture encourage le raccourcissement des temps de procédés et la diminution des coûts énergétiques. Ainsi, la polymérisation de thermoplastiques lors d'un procédé réactif est à présent largement discutée dans la littérature. Les études les plus abouties se portent principalement sur les polymères biodégradables tels que le PLA ou la PCL par extrusion réactive aisément adaptables au RRM. De même, des études plus en amont rapportent la synthèse de thermoplastiques de hautes performances par ROMP à partir de leurs oligomères cyclisés. Cette voie réactive nécessite des températures de procédé nettement plus faibles que la voie fondue (Tableau 16). De plus, la viscosité des précurseurs est bien plus faible que celle des polymères fondus comme illustré Figure 54. Cela permet donc d'envisager la transformation de ces polymères réactifs par RRM.

Thermoplastique	Température de process (°C)	
	Voie fondue	Voie réactive
PA6	230-290	140-160
PA12	230-270	180-245
PBT	250-270	180-200
PMMA	220-260	120-160
PC	265-360	250
PET	265-325	250-325
PES	330-390	300
PPS	330	300
PEEK	380-390	350

Tableau 16 : Comparaison des températures de process par voie fondue ou réactive [RIJ 07]

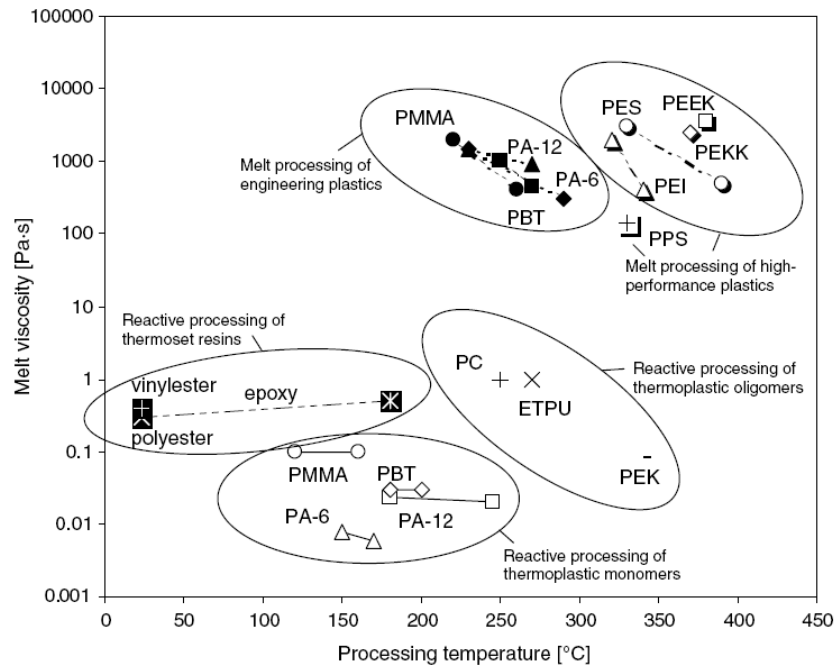


Figure 54 : Viscosité et température de process par voie fondue et réactive [RIJ 07]

2.5 Contrôle et suivi du procédé

Le rotomoulage est un procédé de transformation des polymères assez peu employé industriellement et peu étudié par la recherche. Généralement, les bons paramètres de processabilité sont acquis par expérience sur une machine, un moule, une matière et une épaisseur. Tout le travail de « trial and error » est à refaire si la moindre variation doit s'opérer. Ainsi, le taux de rebus sur ce procédé est très élevé et explique la réticence des industriels à transformer d'autres matériaux que des polyoléfines de faible coût (> 95% du marché). Cette auto-restriction induit inévitablement que le marché des pièces rotomoulées reste circonscrit à des applications de faible valeur ajoutée. Ainsi, la recherche s'intéresse peu au procédé et par cercle vicieux aucune démarche scientifique n'est mise en place pour un contrôle efficace du procédé ou pour s'implanter sur des segments de marchés nécessitant des matériaux techniques [CRA 11].

Actuellement, le procédé industriel n'est suivi qu'en température. Des thermocouples sont placés à différents points du moule ainsi que dans l'air interne du moule (via un

évent ou un presse-étoupe). Les données sont enregistrées sur un boîtier, écranté en température, positionné sur le moule ou l'axe secondaire et transmises en temps réel et sans fil. Cette technologie dédiée au rotomoulage est fournie notamment par exemple par Datapaq[®]. Elle permet de s'affranchir du passage de fils électriques dans les joints tournants sensibles à la température.

Le suivi de la température s'avère très utile pour le procédé classique. En effet, la fusion de la poudre et la cristallisation du polymère se visualisent très bien par un point d'inflexion provenant de l'endothermie et de l'exothermie respectives des transformations (Figure 55). La température prise au cœur du moule peut aussi être sensible au phénomène suivant son mode de chauffage. On observe d'ailleurs un décalage entre les temps d'inflexion coté moule et coté air interne. En effet, le moule perçoit la fusion de la première couche en contact alors que l'air interne perçoit l'effet cumulé de toute la masse avec un retard lié au transfert de chaleur. De manière générale, le refroidissement de la pièce est lancé juste avant que l'air interne n'atteigne la température de dégradation du polymère transformé.

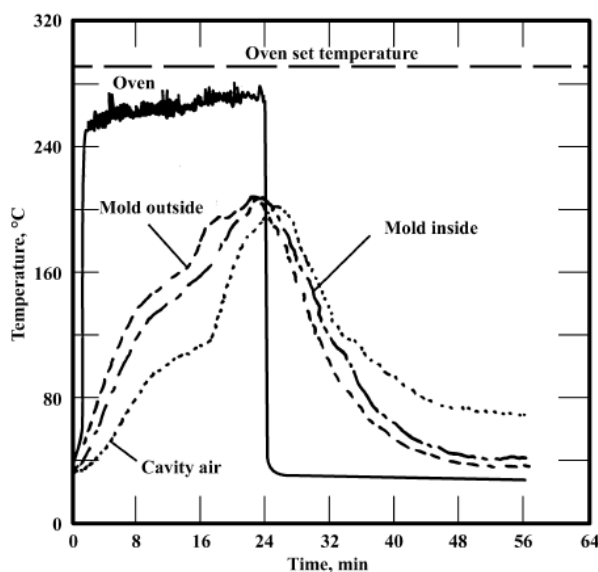


Figure 55 : Suivi thermique du rotomoulage classique avec des thermocouples sur le moule et en air interne

De même, pour le rotomoulage réactif, les exothermies de polymérisation et de cristallisation sont suivies par la température (Figure 56). Par effet de masse, les effets sont exacerbés [VIA 09].

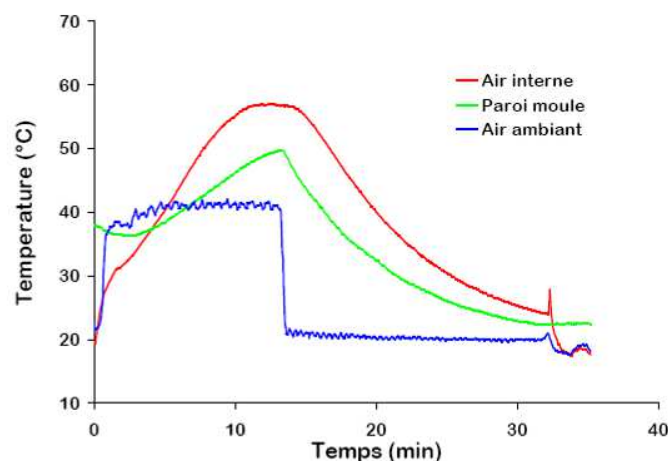


Figure 56 : Suivi thermique du rotomoulage réactif du polyuréthane [VIA 09]

Bien que ces données fournissent des indications précieuses pendant le procédé, elles ne permettent d'évaluer ni l'écoulement ni la répartition de la matière. La qualité d'une pièce rotomoulée est à ce jour une notion accessible uniquement après transformation par inspection géométrique et/ou analyse physico-chimique.

Rao [RAO 72] et Throne [THR 72] ont été les premiers à modéliser les transferts thermiques et les phénomènes de coalescence - densification lors du rotomoulage classique. Les modélisations ont par la suite été mises à jour par Throne [THR 76] puis améliorées par Crawford et Nugent [CRA 89]. Ces derniers ont commercialisés un logiciel de simulation Rotosim[®] adapté au procédé et permettant de calculer les temps de cycle selon de nombreux paramètres tels que la température, la géométrie du moule, les vitesses de rotation, etc.

Une nouvelle modélisation a été mise au point par Gogos et al [GOG 98] [GOG 99] afin de déterminer l'épaisseur de polymère fondu au cours du temps. Les travaux les plus récents donnent des résultats simulés proches des valeurs expérimentales en raison de considérations physiques de plus en plus fines. On peut notamment citer les travaux d'Olson et Crawford [OLS 00] sur les moules axisymétriques, ceux de Greco [GRE 03] sur les cinétiques de refroidissement et plus récemment ceux de Tcharkhtchi [TCH 04], Perot [PER 06], Sobotka [SOB 08] et Muller [MUL 08].

Les modèles confrontés à l'expérience mettent en évidence que les matériaux qui coalescent le plus vite sont ceux dont la viscosité et l'élasticité sont les plus faibles et la tension de surface la plus élevée. De plus, plus la température augmente, plus la viscosité chute, plus la tension superficielle augmente, plus la vitesse de coalescence augmente. Enfin, plus le moule possède une tension de surface élevée, plus la coalescence est rapide.

Les études scientifiques portées sur le procédé réactif sont quant à elles plus rares. Elles abordent principalement l'écoulement du fluide, le transfert thermique et leur modélisation. Par approximation, la géométrie est simplifiée et le travail porte généralement sur le rotomoulage monoaxial d'un cylindre.

L'écoulement lors du procédé réactif dans un cylindre a été décrit pour la première fois par Throne [THR 80] et repris par Johnson [JOH 88]. Quatre phases sont distinguées et sont présentées sur la Figure 57.

- Flaque (liquid circulating pool) :

La vitesse de rotation et/ou la viscosité sont trop faibles pour que la matière accroche à la paroi. Ainsi, bien que la matière soit légèrement brassée par la rotation du moule, elle persiste de manière générale sous forme d'une flaque au fond du moule. Comme les liquides de faible masse molaire ont une conductivité thermique nettement supérieures aux poudres polymères, la température de la flaque est quasiment homogène.

- Cascade (cascading flow) :

Lorsque la vitesse et/ou la viscosité augmentent, la matière adhère suffisamment à la paroi pour qu'une première couche soit répartie sur le moule. Néanmoins, la vitesse et/ou la viscosité ne sont pas suffisamment élevées pour que toute la matière reste adhérente à la paroi. La matière s'effondre sous son poids quand elle s'élève sur la paroi, c'est le phénomène de cascades. Ce régime est susceptible de générer de nombreux défauts comme des bulles d'air dans la matière.

- Répartition (rimming flow) :

Lorsque la vitesse et/ou la viscosité augmentent encore plus, le liquide circule autour de la paroi sans s'effondrer. L'épaisseur de la couche répartie est alors donnée par l'équation : $e/R = (3\eta\omega/\rho gR)^{1/2}$ avec e l'épaisseur, R le rayon moyen du moule, η la viscosité, ω la vitesse de rotation, ρ la densité et g l'accélération gravitationnelle. A ce stade, l'épaisseur répartie sur la paroi augmente et la taille de la flaque diminue.

- Rotation solide (solid body rotation, SBR) :

La vitesse du moule et/ou la viscosité sont tellement élevées que le liquide ne flue plus et tourne donc à la même vitesse que la paroi. Il est impératif que toute la flaque soit dispersée avant la rotation solide afin d'obtenir une épaisseur homogène. Deux modèles ont été employés pour définir le régime SBR [CRA 93] : $e/R > C (\eta\omega/\rho gR)^{1/2}$ et la seconde pour les résines polyesters : $\omega = C (e\rho g/R\eta)^{2/3}$

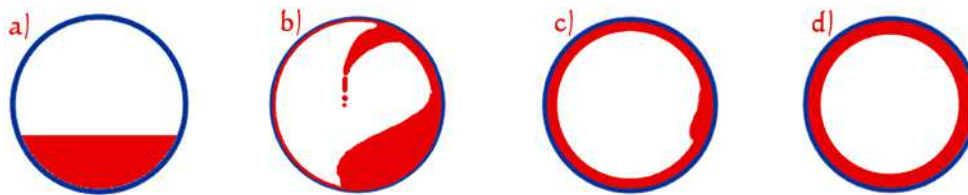


Figure 57 : Phases d'écoulement lors du rotomoulage réactif (a) flaque, (b) cascade, (c) répartition, (d) rotation solide [MOU 08]

Ainsi, lors d'un procédé à vitesse constante avec une faible viscosité initiale, les quatre régimes d'écoulement sont rencontrés comme il est illustré sur la Figure 58. Idéalement, les quatre régimes devraient se succéder dans cet ordre en limitant la durée du 2nd régime. Pour cela, la viscosité minimale pour les liquides devrait normalement être comprise entre 0,05 et 1 Pa.s [CRA 93]. Cependant, le chauffage de la matière au 1^{er} contact du moule ou lors de l'exothermie provoque une diminution de la viscosité pouvant reformer la flaque en fond de moule et provoquer une prise en masse. Le temps nécessaire à la répartition peut alors devenir trop court pour couvrir le moule avec une épaisseur suffisante.

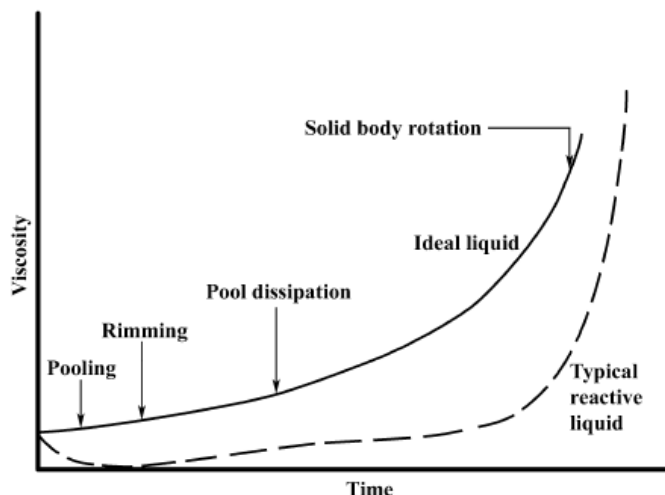


Figure 58 : Evolution idéale et rencontrée expérimentalement des liquides réactifs lors du rotomoulage [HAR 92]

Un régime secondaire a été mis en évidence dans la rotation d'un cylindre horizontal pour la première fois par Balmer [BAL 70]. Ce régime appelé 'hydrocyste' en rotomoulage ou plus souvent 'hygrocyste' en mécanique des fluides se présente sous forme de vagues en surface interne perpendiculaires à la direction de l'écoulement et équidistantes les unes des autres. Cette perturbation de la surface libre du liquide est provoquée par la génération d'ondes stationnaires. Ce régime ne peut apparaître que

lorsqu'une surface libre couvre tout le moule et tend à disparaître avec l'augmentation de la viscosité. Si cette hausse de viscosité est trop rapide, ces hydrocystes peuvent prendre en masse et persister sur la pièce finale (Figure 59). Ce phénomène est moins amplifié sur une rotation biaxiale ou sur les moules de grandes géométries [HAR 92].

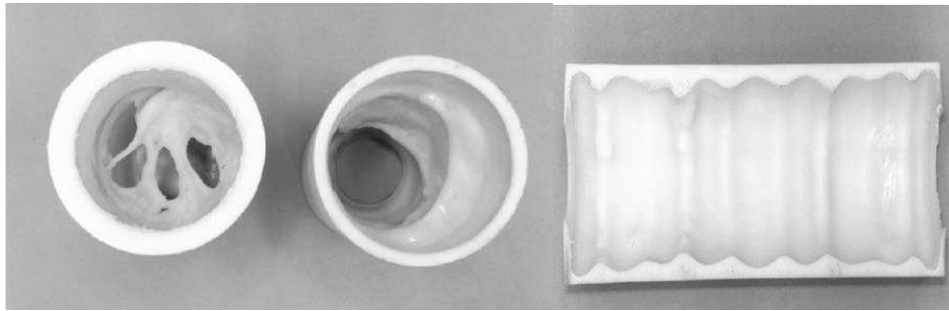


Figure 59 : Hydrocystes gélifiés en polycaprolactame sur un cylindre en rotation monoaxiale [HAR 92]

La Queen's university de Belfast a été la première équipe à comparer la processabilité de différents systèmes réactifs dans un cylindre monoaxial : PVC, PA6, PDCPD et PU [BRO 03][HAR 92][BAR 05]. L'observation visuelle des différents régimes d'écoulement en conditions opératoires variables a mis en évidence que la répartition en épaisseur de la matière est directement liée à son évolution rhéocinétique. L'équipe s'est aussi appliquée à chercher un moyen non intrusif de suivre la polymérisation pour le procédé. Brown et al [BRO 03] ont notamment utilisé la réflexion d'ondes ultrasonores pour évaluer l'avancement de la polymérisation du caprolactame dans un cylindre. Il s'avère que les vapeurs de caprolactame au dessus du flux de matière gênent la mesure et diminuent le ratio signal sur bruit. Barnes et al [BAR 05] ont par la suite étudié la spectroscopie Raman comme méthode de suivi de la polymérisation du dicyclopentadiène. L'intensité du pic de la double liaison carbone ($1\ 660\ \text{cm}^{-1}$) est enregistrée dans des conditions simulées de rotomoulage. Cette intensité s'avère inversement proportionnelle au temps de vol suivi par ultrasons comme illustré sur la Figure 60. L'étude conclue sur le succès d'un suivi en temps réel de la polymérisation par spectroscopie Raman adaptable pour les procédés réactifs de rotomoulage (RRM) et injection (RIM). Cependant, les montages n'ont à l'heure actuelle pas encore été adaptées sur le procédé en conditions réelles.

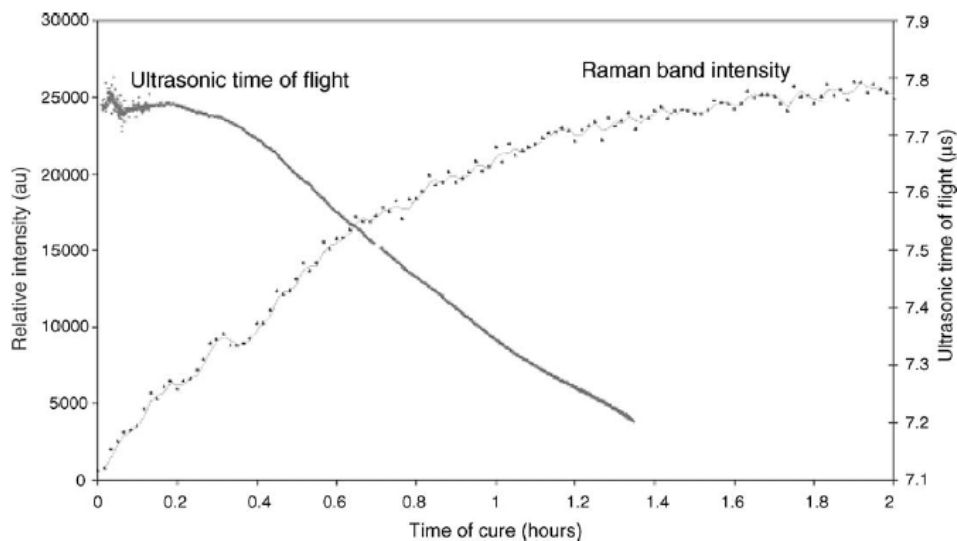


Figure 60 : Suivi de l'intensité du pic à $\nu(C=C) = 1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ et du temps de vol par ultrasons (5 MHz) lors de la polymérisation du dicyclopentadiène [BAR 05]

L'ENSAM a de son côté étudié le procédé par modélisation numérique. Les thèses de Mounif [MOU 09] et Rivière [RIV 12] ont permis de modéliser l'influence du transfert thermique entre le moule et la matière (époxy et PU) sur la température, la viscosité et l'écoulement au sein d'un moule 2D ou 3D. Ils ont mis au point un modèle d'adhésion définissant en quelles conditions la matière adhère à la paroi. Le modèle nécessite encore des vérifications expérimentales pour être validé et requiert un temps de calcul très élevé.

Le CEA pour sa part étudie le rotomoulage réactif dans le cadre de la fabrication de liners de stockage d'hydrogène. Les travaux ont notamment porté sur le PEA6, le PU, et les polyépoxydes. La difficulté à rotomouler les thermodurcissables a mené à la mise au point de diagrammes de processabilité adaptés au procédé. Ces diagrammes se présentent sous forme de TTT (conditions isothermes) ou de CHT (conditions anisothermes) avec la superposition des isoviscosités. Ainsi, il est possible de connaître l'évolution de la viscosité pendant le procédé à partir de l'évolution thermique mesurée in situ. Ces diagrammes émettent l'hypothèse que la température de la matière est assimilable à une pente linéaire avec une température initiale fixée. Si l'hypothèse semble satisfaisante pour les polyuréthanes réactifs à température ambiante, ce n'est pas le cas pour des systèmes exothermiques nécessitant de fortes énergies d'activation tels les polyépoxydes.

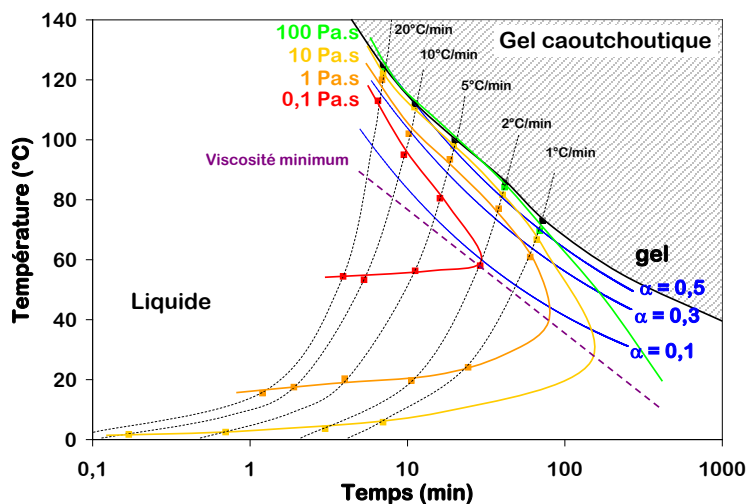


Figure 61 : Diagramme CHT du polyuréthane dédié au contrôle du rotomoulage réactif [VIA 09]

2.6 Rotomoulage réactif - Bilan

Le rotomoulage réactif (RRM) se différencie du procédé en voie fondue par la synthèse du polymère dans le moule simultanément à sa mise en forme. Ce procédé ouvre la porte à de nouvelles applications par l'usage de matériaux aux performances thermomécaniques plus élevées que les polyoléfines. Ainsi, le rotomoulage réactif de polyamides ou de thermodurcissables est quelques fois rapporté dans la littérature. La transformation de thermoplastiques de hautes performances pourraient même être envisagées grâce à des températures de transformation et des viscosités bien plus faibles par la voie réactive. Néanmoins, le manque de recherche effectuée sur la processabilité de ces systèmes freine l'émergence industrielle du RRM. En effet, la qualité de la pièce dépend de la maîtrise de l'évolution rhéocinétique de la formulation. Or, cette évolution est complexe car la viscosité dépend de deux facteurs interdépendants et antagonistes que sont la température et la conversion. Ainsi, les recherches expérimentales ou numériques portées sur le procédé se limitent à des systèmes simplifiés (cylindre monoaxial, évolution isotherme ou linéaire) et ne sont pas représentatives des réelles difficultés expérimentales.

Matériaux et méthodes

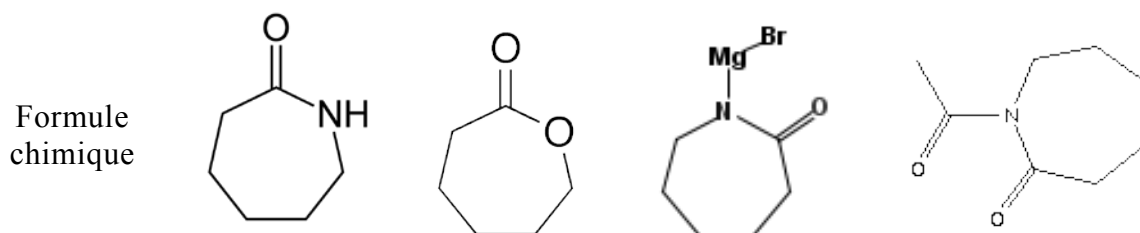
1 Matériaux

Les formulations étudiées sont toutes des systèmes réactifs permettant une synthèse et une mise en forme simultanée du polymère. Le premier système noté polyesteramide 6 conduit à un thermoplastique semi-cristallin dérivé du polyamide 6. Le second système étudié est un thermodurcissable à base époxy-amine.

1.1 Système réactif du Polyesteramide 6

Le polyesteramide 6 (PEA6) est synthétisé lors d'une polymérisation en chaîne par voie anionique. Les réactifs utilisés fournis par Brüggemann sont listés ci-dessous avec leurs caractéristiques physico-chimiques.

Fonction	Monomère	Co-monomère	Amorceur	Activateur
Nom	Caprolactame	Caprolactone	Caprolactamate bromomagnésien*	N-Acétylecaprolactamate
Nom commercial (Brüggemann)	Caprolactame	Additif 6	C1	Activator0



Forme	Paillettes	Liquide	Paillettes	Liquide
T° fusion (°C)	70	-2	70	-13
T° ébullition (°C)	268	237	Nd	258
Solubilité eau (20°C)	820g/L	Totale	~800g/L	Totale
Densité	1,02 (80°C)	1,08 (20°C)	1,02 (80°C)	1,09 (20°C)

* organomagnésien dilué à 1,4 mol/kg dans le caprolactame

Tableau 17 : Caractéristiques physico-chimiques des réactifs du Polyesteramide 6 et du Polyamide 6 fournies par Brüggemann Chemicals

Dans le cas de la synthèse du polyamide 6 pur, la seule modification effectuée sur ce système réactif est le remplacement de la caprolactone par du caprolactame en proportion identique.

1.2 Systèmes réactifs des polyépoxydes

Les résines (prépolymères époxy), les durcisseurs et les additifs utilisés dans le cadre de l'étude sur les formulations polyépoxydes sont listés ci-dessous avec leurs caractéristiques physico-chimiques données par leur fournisseur respectif.

1.2.1 Résines / Prépolymères époxy

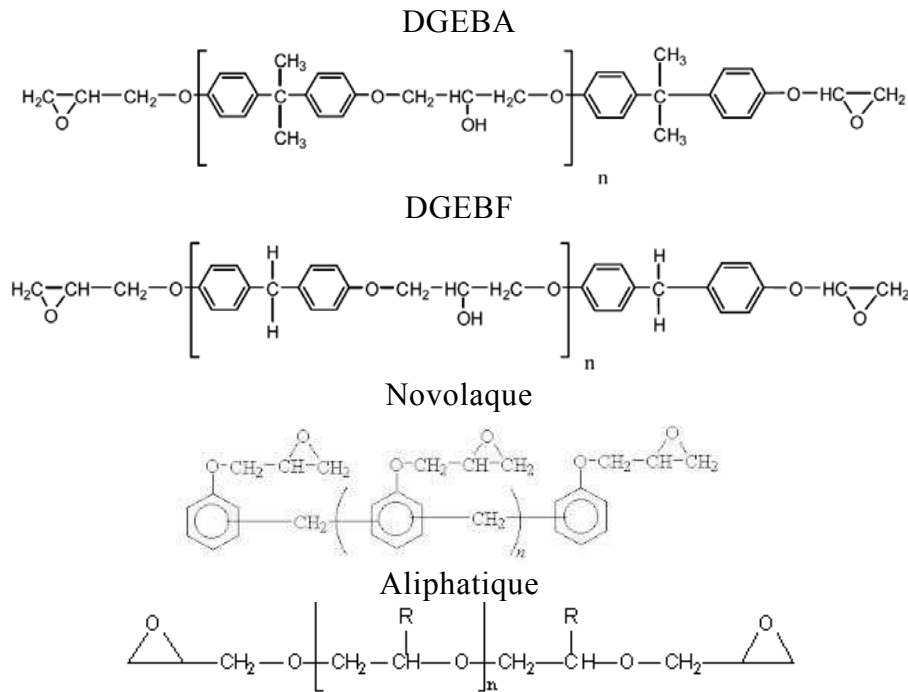


Figure 62 : Formule chimique des résines époxy selon leur type

Nom (fournisseur)	Type	Fonctionnalité	Viscosité (mPa.s)	Masse équivalente (g/eq)	Masse molaire (g/mol)
DER [®] 332 (Dow)	DGEBA (n=0,03)	2	5 000 (25°C)	173	348
DER [®] 331 (Dow)	DGEBA (n=0,15)	2	12 500 (25°C)	186	372
DER [®] 354 (Dow)	DGEBF (n=0,2)	2	4000 (25°C)	171	344
DEN [®] 431 (Dow)	Novolaque (n=0,7)	2,7	1400 (51,7°C)	175	425
DER [®] 732 (Dow)	aliphatique	2	65 (25°C)	320	640

Tableau 18 : Caractéristiques physico-chimiques des résines époxy

1.2.2 Durcisseurs

Tous les durcisseurs étudiés sont des comonomères amines.

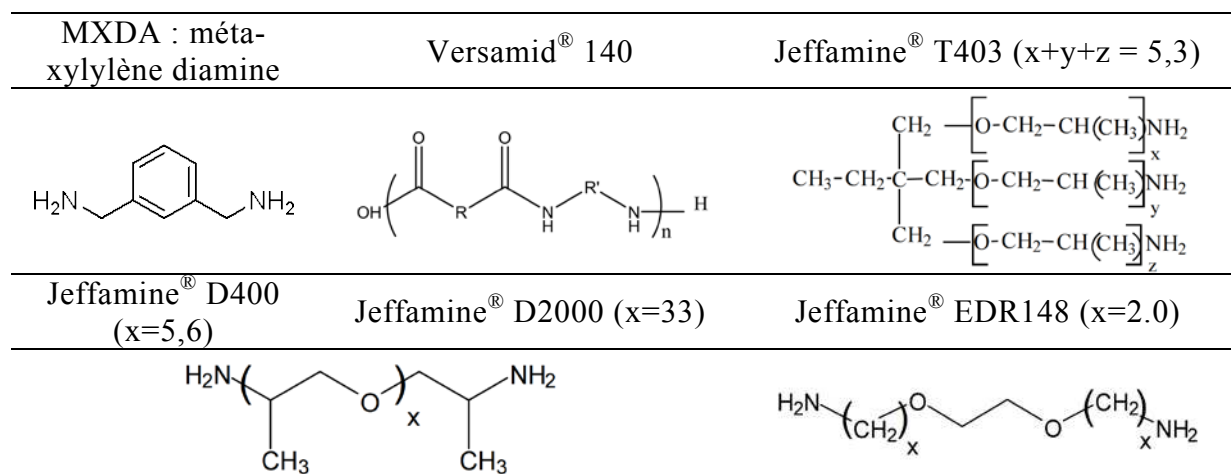


Figure 63 : Formule chimique des durcisseurs amines

Durcisseurs	Fonctionnalité	Viscosité (mPa.s)	Masse équivalente (g/eq)	Masse molaire (g/mol)	Nocivité
MXDA (Sigma)	4	7 (25°C)	34	136	Toxique
Jeffamine [®] D400 (Huntsman)	4	26 (25°C)	113	430	Corrosif
Jeffamine [®] D2000 (Huntsman)	4	260 (25°C)	490	~ 2000	Corrosif
Jeffamine [®] EDR148 (Huntsman)	4	8 (25°C)	37	148	Corrosif
Versamid [®] 140 (Cognis)	nc	450 (75°C)	97	nc	Nocif
Jeffamine [®] T403 (Huntsman)	6	72 (25°C)	81	432	Corrosif

nc : non communiqué

Tableau 19 : Caractéristiques physico-chimiques des durcisseurs amines

1.2.3 Additifs

Divers additifs ont été introduits dans les formulations époxy afin d'augmenter leur ténacité par l'action d'une phase dispersée. Les additifs suivants ont été employés :

- polyétherimide, PEI Ultem[®] 1000 fourni par Sigma Aldrich,
- polyméthylméthacrylate PMMA Diakon[®] fourni par Lucite International,
- copolymères blocs poly(styrène-b-butadiène-b-méthylméthacrylate) Nanostrength[®] SBM A123 et SBM E21 d'Arkema,
- copolymères blocs poly(méthylméthacrylate-b-butylacrylate-b-méthylméthacrylate) Nanostrength[®] MAM M225, M52N et M22N fournis par Arkema.

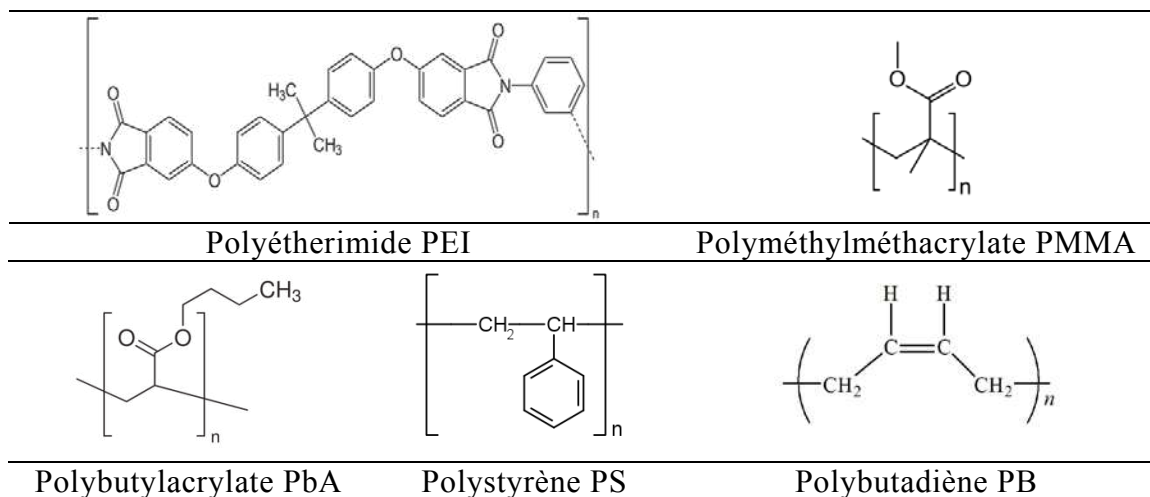


Figure 64 : Formules chimiques des polymères inclus dans les réseaux époxy-amine

2 Méthodes

2.1 Caractérisation des matériaux

Les différents matériaux synthétisés ont été analysés afin de caractériser leur propriétés mécaniques, thermiques, morphologiques et barrière à l'hydrogène.

2.1.1 Analyse thermique différentielle

Les thermogrammes sont obtenus au moyen d'une DSC Q 200 de TA Instruments sous flux d'argon. Les échantillons (entre 5 et 10 mg dans une capsule hermétique) subissent une chauffe de -70°C à 250°C à $10\text{K}/\text{min}$ suivi d'un refroidissement jusqu'à -70°C et enfin un second passage identique au premier. Dans le cas des polyamides, le refroidissement entre les deux passages est fixé à $-10\text{K}/\text{min}$ alors qu'il est plus rapide et non contrôlée pour les époxy amorphes. Les températures de transition vitreuse (T_g) sont déterminées par la méthode des tangentes réalisée par le logiciel TA Universal. Les T_g présentées dans ce manuscrit sont toujours les valeurs « midset ». Les températures de fusion (T_f) sont déterminées au maximum du pic endothermique. Le taux de cristallinité X_c des échantillons polyamides est calculé à partir de la relation :

$$X_c = \Delta H / \Delta H_0$$

où ΔH est la valeur mesurée de l'enthalpie de fusion du polymère et ΔH_0 l'enthalpie de fusion théorique du polymère 100% cristallisé. Les valeurs retrouvées pour le ΔH_0 du PA6 dans la littérature varient entre 190 et 270 J/g suivant la structure cristalline. Néanmoins, il est entendu que le ΔH_0 de la phase α , seule identifiée par DRX sur nos échantillons, est de 230 J/g. En ce qui concerne le PEA6, le ΔH_0 a été calculée comme la moyenne pondérée du ΔH_0 des deux polymères en considérant ΔH_0 (PCL) = 136 J/g [AVE 01].

2.1.2 Chromatographie d'exclusion stérique

Des essais de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisés afin de déterminer les masses molaires et les indices de polydispersité des polymères synthétisés ou utilisés comme additif.

Pour le PA6 et le PEA6, les essais ont été réalisés sur une SEC 3 colonnes Waters 2695 par PeakExpert, Tours. Pour les polymères PMMA et PEI introduits dans les polyépoxydes, la SEC a été réalisée sur un système 4 colonnes Polymer Laboratories PLGel par Rescoll, Bordeaux. Les différentes conditions opératoires utilisées sont présentées dans le Tableau 20.

Polymère	PEI	PMMA	PA6 et PEA6
Eluant	Dichlorométhane		HFiP
Bain thermostaté	40°C		27°C
Débit	0,5 mL/min		1 mL/min
Colonne	300 x 7,5 mm, 5 µm, 50 Å		300 x 8,0 mm, 10 µm, 100 Å
Etalonnage	Polystyrène		PMMA et PA6
Détection	UV (254 nm) et réfractométrie		réfractométrie

Tableau 20 : Conditions opératoires pour la SEC des époxy thermoplastiques, du PEI, du PMMA, du PA6 et du PEA6

2.1.3 Analyse des morphologies et microstructures

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) aux grands angles ont été effectuées sur un diffractomètre D8 Advance de Bruker AXS. Le balayage a été réalisé en 2θ de 4,5 à 50° par pas de 0,0218°. Les échantillons sont mis en rotation pour analyser une plus grande surface et éviter de focaliser l'analyse sur un éventuel défaut dans le matériau.

Des clichés MET et MEB ont été réalisés sur les échantillons époxy modifiés par une phase dispersée afin d'observer les structures formées.

Ces structures ont été observées par microscopie électronique à transmission (MET) sur un appareil Philips CM 120 accéléré à 60kV. Les films de 60 nm ont été prélevés par un microtome avec un couteau diamanté sous azote liquide. Les films ont été soumis quelques heures à des vapeurs de tétraoxyde d'osmium OsO₄. L'OsO₄ est susceptible de réagir avec les doubles liaisons présentes dans la molécule entraînant une vulcanisation de l'élastomère PB et engendrant un fort contraste sur les images MET.

Les surfaces de rupture ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB) sur un modèle Zeiss S440 accéléré à 15kV. Les échantillons ont préalablement été métallisés sous plasma d'or avec un appareil Edwards S150B (1,5 kV – 25 mA).

2.1.4 Essais mécaniques

Des essais de traction ont été effectués sur une Zwick 250kN utilisé avec des mors pneumatiques (5 bars) et une cellule de force de 2,5 kN à 1 mm/min pour les époxy et 25 mm/min pour les polyamides. Cinq essais au moins par série sont retenus pour moyenniser les résultats. Les données ont été acquises et traitées par le logiciel TestExpert. Le module d'Young est calculé par régression des contraintes à 0,25 et 0,05 % de déformation.

Les lignes horizontales visibles sur les éprouvettes de traction en époxy sont dues aux traces d'usinage des moules en aluminium, transférées au moule en silicone puis aux éprouvettes. Bien que visibles à l'œil nu sur les moules et les éprouvettes, elles n'induisent aucune rugosité sensible au toucher. Ces lignes peuvent être considérées comme des amorces de fissures en raison de la concentration de contraintes aux épaisseurs les plus fines et de leur orientation dans le sens de la fissure. Elles sont ainsi susceptibles d'entraîner une rupture prématurée de l'éprouvette. Néanmoins, au cours des essais, la probabilité de rupture n'a pas semblé augmenter sur ces lignes.

Des mesures de résilience ont été effectuées par choc Charpy sur des éprouvettes époxy perpendiculaires non entaillées (75 x 10 x 4 mm). Le dispositif impacteur est un Wolpert® CPS A (Otto Wolpert Werke) avec une distance entre les supports de 60 mm, un pendule à 40 cm.kg et une vitesse à l'impact de 3 m/s.

2.1.5 Perméation à l'hydrogène

Les essais de perméation à l'hydrogène ont été réalisés au CEA de Valduc sur une cellule de perméation dotée d'une arrivée en hydrogène, d'un système de régulation en température, d'un groupe de pompage et d'un détecteur de fuite. Les mesures de perméabilité ont été réalisées sur des échantillons se présentant sous la forme de disques de diamètre 30 mm et d'épaisseur 3 mm. Avant de procéder aux essais, l'échantillon est placé dans la cellule de perméation où il est tout d'abord dégazé sous vide à une température de 60°C afin d'extraire les gaz pouvant perturber la mesure. L'expérience consiste ensuite à appliquer une pression en amont du disque et à enregistrer le flux gazeux traversant l'échantillon en fonction du temps. Les conditions opératoires sont fixées à 26°C et 50 bar. L'enregistrement du flux est effectué jusqu'au régime stationnaire.

Le coefficient de perméation P_e est alors calculé suivant l'équation :

$$P_e = \frac{F.e}{A.\Delta P}$$

Avec F le flux gazeux au régime stationnaire en mol.s⁻¹, e l'épaisseur de l'échantillon en m, A la surface de l'échantillon en m² et ΔP la différence de pression amont-aval en Pa. Le coefficient de diffusion, D, est déterminé par :

$$D = \frac{e^2}{t_s}$$

Avec t_s le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire en secondes. Le coefficient de solubilité, S, résulte alors du rapport [MAS 03] :

$$S = \frac{P_e}{D}$$

2.2 Suivi rhéocinétique

2.2.1 Suivi cinétique

Le suivi cinétique réalisé sur les formulations polyamide et époxy a pour objectif de quantifier l'évolution des différentes transformations chimiques et physiques rencontrés pendant le procédé.

2.2.1.1 Polyesteramide 6

La formulation est injectée en sortie de doseuse NCU 30/6 dans une ampoule à décanter, agitée puis transvasée en moins de 30 secondes dans 10 tubes à essais plongés dans un bain d'huile préchauffé à la température de réaction (130 à 170°C). Un tube à essai contient un thermocouple, lequel suit la température de la formulation en continu pendant la polymérisation puis la cristallisation. Chaque tube est retiré puis agité dans de l'eau glacée à intervalles réguliers afin de stopper instantanément la réaction chimique ainsi que la cristallisation du polymère. La rampe de refroidissement a été mesurée supérieure à 50°C/min jusqu'à 50°C. Des échantillons sont prélevés à l'extrémité basse de chaque tube afin de les caractériser en taux de conversion, de cristallinité et masse molaire.

Trois méthodes ont été comparées afin de mesurer le taux de conversion par la mesure du taux résiduel de monomères dans la formulation : DSC, ATG et extraction à l'eau.

- ATG Q50 de TA Instruments (20 mg 10°C/min jusqu'à 600°C sous argon) : le taux résiduel est déterminé par l'évaporation différenciée des monomères et du polymère tel que :

$$\alpha (\%) = M2 / (M1 + M2) \times 100$$

Avec M1 : la masse évaporée entre 30°C et 250°C et M2 la masse évaporée entre 250°C et 600°C.

- Extraction à l'eau (2 g): le taux résiduel est mesuré par le rapport des masses avant et après extraction à l'eau des monomères tel que :

$$\alpha (\%) = M2 / M1 \times 100$$

Etape 1 : Pesée des échantillons sous forme de lamelles fines après séchage (24h à 50°C) : M1

Etape 2 : Plongée dans l'eau chaude des échantillons à 80°C (+ de 48h). Comme le caprolactame et la caprolactone possèdent une solubilité dans l'eau supérieure à 800 g/L, les monomères résiduels sont solubilisés dans l'eau alors que le polymère est insoluble. L'eau est remplacée plusieurs fois pour accélérer la solvatation.

Etape 3 : Séchage sous vide à 100°C (+ de 48h). Pesée des échantillons secs : M2. L'étape 2 est répétée jusqu'à ce que la masse M2 soit stabilisée.

- DSC Q200 de TA Instruments (10 mg à 10°C/min : 2 passages sous argon) : le taux résiduel de monomères est mesuré par l'enthalpie de fusion tel que

$$\alpha (\%) = (1 - (\Delta H / \Delta H_0)) \times 100$$

Avec ΔH l'enthalpie de fusion du mélange CLA / CLO ($T_f = 70^\circ\text{C}$ pour le PA6 pur et $T_f = 50^\circ\text{C}$ pour le PA6 CEA) et ΔH_0 l'enthalpie de fusion à $t=0$ estimée par la construction du diagramme de phase du mélange réalisé en annexe. En effet, le ratio des enthalpies de fusion de chaque monomère pur (ΔH_f caprolactone = 120J/g et ΔH_f caprolactame = 150 J/g) diffère de l'enthalpie du mélange en raison d'une solubilité partielle des 2 monomères à l'état solide.

La cristallisation est également suivie par la mesure de la température et de l'enthalpie de fusion du polymère en formation.

2.2.1.2 Systèmes époxy

Pour un suivi isotherme de la cinétique, une goutte de formulation est placée entre deux pastilles de KBr dans une cellule chauffante sur un IRTF en transmission (Nicolet iS10 de Thermo Scientific). La conversion est suivie au cours du temps par le rapport des aires du pic oxirane (915 cm^{-1}) avec une référence du cycle aromatique (1600 cm^{-1}).

Pour un suivi anisotherme, entre 5 et 10 mg de la formulation sont scellés dans une capsule hermétique pour analyse calorimétrique avec une DSC Q200 de TA Instruments de -70°C à 250°C en 2 passages à une rampe de température linéaire fixée. Lors du premier passage, l'exotherme de la réaction chimique est intégré par le logiciel TA Universal tel que :

$$dH/dt = \Delta H_0 d\alpha/dt.$$

Le second passage permet de vérifier que la réaction est terminée par la mesure de $T_{g\infty}$ et l'absence d'exotherme.

Les modifications de la morphologie sont suivies par mesure du point de trouble. La formulation non réagie est injectée dans un tube à essais puis placés dans un four caloporteur à la dimension du tube. L'intensité d'un rayon de lumière blanche transmis à travers le tube est mesurée au cours du temps. Un thermocouple placé dans le tube permet de contrôler la rampe de température imposée à l'échantillon. Un trouble, assimilé à une diminution d'intensité, apparaît dès qu'une phase non miscible dépasse l'échelle du visible.

2.2.2 Suivi rhéologique

Le suivi rhéologique des formulations polyamide et polyépoxyde est réalisé sur un rhéomètre ARES de TA Instruments en mode plan-plan multifréquenciel à déformation contrôlée (multiwave ramp temperature test). Les conditions opératoires utilisées sont décrites dans le Tableau 21.

Matériau	Température initiale	Rampe de température	Gap	Diamètre
PA6 ou PEA6	130, 140, 150, 160 ou 170°C	$0,0001^{\circ}\text{C}/\text{min}$	0,5 mm	25 mm
Polyépoxyde	25°C	1, 2, 5, 10 ou $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	1 mm	25 mm
Fréquence (rad/s)	1	5	10	50
Déformation (%)	300	100	75	30

Tableau 21 : Conditions opératoires du suivi rhéologique

Le polyesteramide 6 est volontairement analysé en anisotherme avec une très faible rampe de température car l'ARES ne permet pas une analyse multifréquentielle en isotherme. Néanmoins, il est considéré que l'analyse est quasiment isotherme. Afin de limiter la prise en humidité des formulations de type polyamide, la matière est injectée avec une seringue et une aiguille entre les plateaux préchauffés à la température initiale. Le gap pré-ouvert à 1,5 mm pour insérer l'aiguille au centre du plateau est refermé instantanément jusqu'à 0,5 mm après l'injection.

En ce qui concerne les polyépoxydes, l'analyse est volontairement anisotherme pour simuler l'exothermie de la matière.

Les données mesurées au cours du temps et de la température à quatre fréquences sont la viscosité complexe dynamique η^* , le module de conservation G' , le module de perte G'' et l'amortissement $\tan \delta$. Les analyses sont menées jusqu'à la saturation du capteur de force. Le gel est déterminé par le croisement de $\tan \delta$ aux quatre fréquences étudiées (critère de percolation, cf. 1.2.3.1).

2.3 Rotomoulage réactif

Les essais de rotomoulage ont été réalisés avec une rotomouleuse STP LAB[®] 40 de type "shuttle" représentées sur la Figure 65. Le chauffage du moule est assuré par convection dans le four électrique et le refroidissement par un ventilateur installé dans l'espace de service. Un moteur entraîne directement la rotation de l'axe primaire et indirectement l'axe secondaire via une transmission par chaînes. Le moule est fixé sur l'axe secondaire tout comme le boîtier Datapaq[®] de type TPaq 21. Ce dernier permet le transfert instantané et sans fil de mesures thermiques par transmission radio. Deux moules ont été employés :

- un moule cubique de 21 cm d'arête avec deux bouchons (l'un pour l'injection et l'autre pour l'instrumentation),
- un moule cylindrique pour la fabrication d'un liner de stockage d'hydrogène de 2L de volume avec 2 inserts en inox pour les connectiques du réservoir.

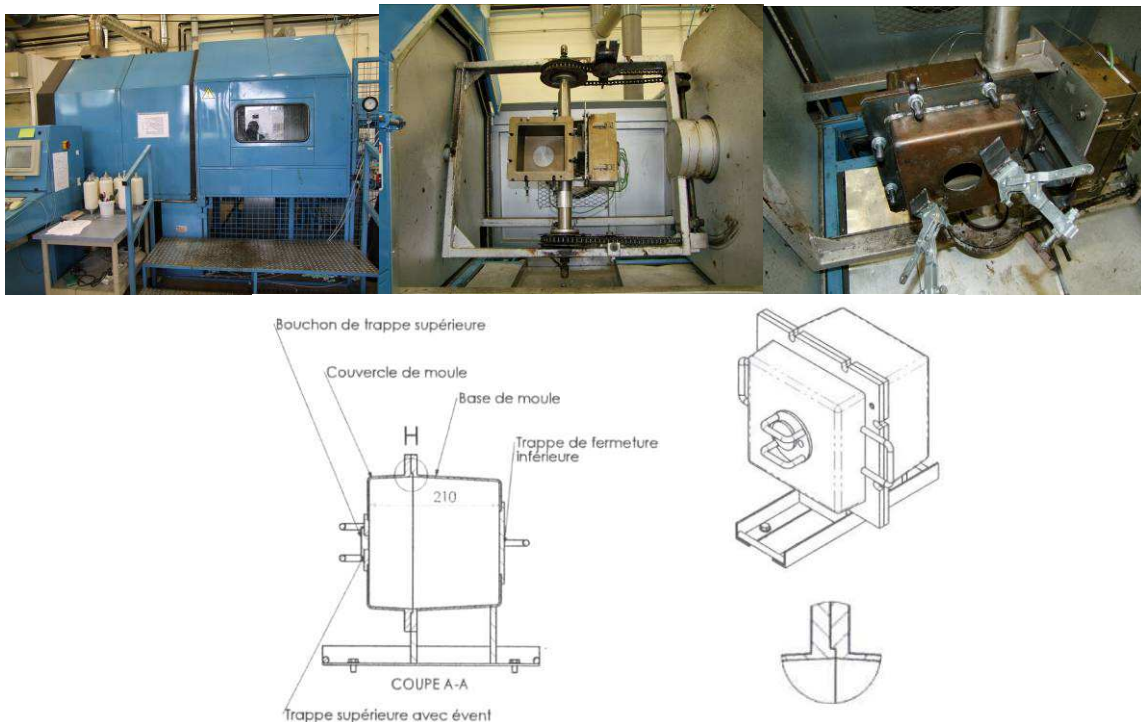


Figure 65: Rotomouleuse STP shuttle et moule cubique

Résultats et Discussions

1 Formulation, synthèse et caractérisation des matériaux

1.1 Propriétés du Polyesteramide 6

Le premier matériau étudié est le polyesteramide 6 (PEA6) formulé par le CEA afin de répondre à l'application de liner pour le stockage d'hydrogène. Dans ce chapitre, ces propriétés ont été analysées et comparées à un polyamide 6 (PA6) synthétisé de manière identique dont le comportement et la morphologie ont été largement décrits dans la littérature. Le protocole de synthèse et de moulage des échantillons est détaillé en annexe (p 219).

1.1.1 Propriétés thermiques et morphologiques

Les propriétés thermiques des deux matériaux synthétisés ont été analysées en DSC sur 2 passages réalisés à 10°C/min et sont présentées sur la Figure 66. La première rampe jusqu'à 250°C permet la fusion complète du polymère formé et efface l'historique thermique de l'échantillon.

La simple observation du thermogramme du PEA6 montre qu'il possède une seule température de transition vitreuse (T_g) et une seule température de fusion (T_f). Cela indique bien que le PEA6 synthétisé est un thermoplastique semi-cristallin et qu'il ne possède qu'une seule phase amorphe et qu'une seule phase cristalline attestant d'une stericité des monomères à l'échelle macromoléculaire.

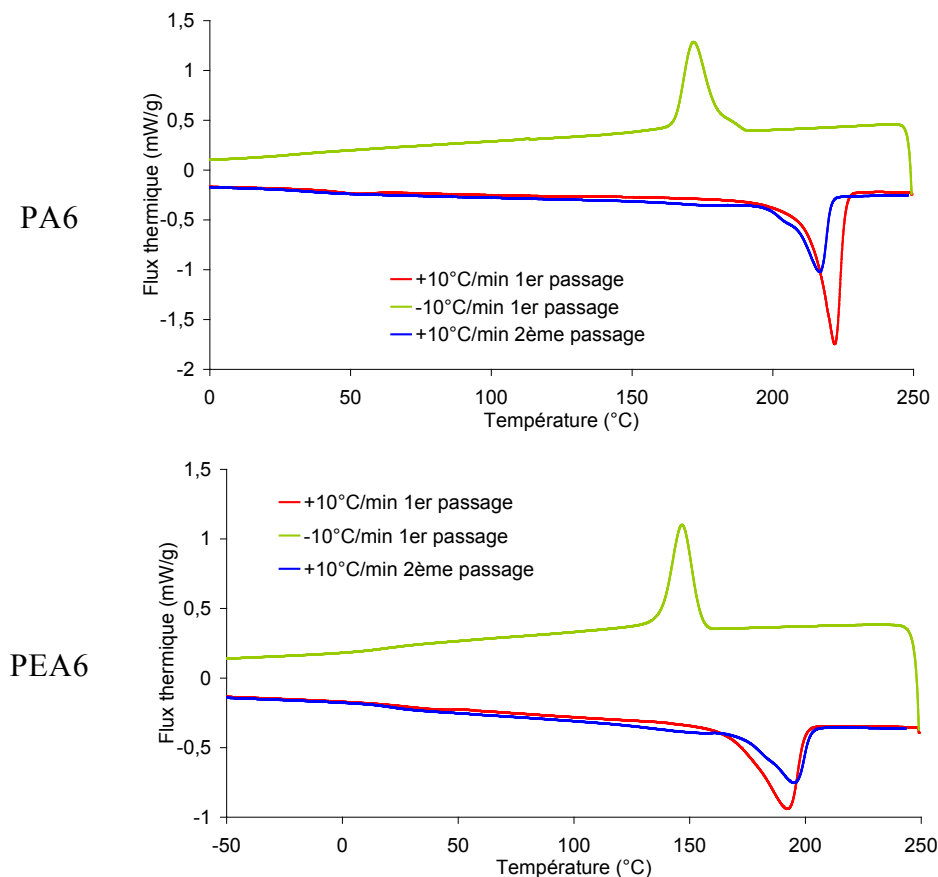


Figure 66 : Thermogrammes du PA6 et du PEA6 (DSC à 10 °C/min)

Les résultats pour les échantillons synthétisés les plus cristallins sont présentés dans le Tableau 22.

	T _g (°C)	T _f (°C) 1 ^{er} / 2 ^{ème} passage	X _c (%) maximal 1 ^{er} / 2 ^{ème} passage	T _c (°C)
PA6	46°C	222 / 218	45 / 22	175°C
PEA6	21°C	190 / 193	35 / 22	146°C

Tableau 22 : Comparaison des propriétés thermiques du PA6 et du PEA6 (DSC 10°C/min)

La différence de C_p au passage de la transition vitreuse est faible sur ces polymères en raison de leur haute cristallinité. Néanmoins, la T_g est clairement identifiable pour les deux. La valeur retrouvée pour le PA6 est comparable à celle de la littérature. Si l'on applique la loi de Fox au PEA6, en considérant T_gPA6=46°C et T_gPCL=-57°C [AVE 00], la T_g théorique du copolymère est proche de celle mesurée confirmant le caractère statistique du copolymère formé.

$$1 / T_g = w_1 / T_{g1} + w_2 / T_{g2} \quad (w : \text{fraction massique})$$

La température de fusion (T_f) du PA6 synthétisé, mesurée au 2nd passage, correspond à un PA6 commercial synthétisé par voie hydrolytique. La valeur plus élevée au 1^{er} passage est couramment retrouvée dans la littérature pour un PA6 synthétisé par voie anionique en dessous de la température de fusion. Cela s'explique par le fait que la cristallisation soit simultanée à la polymérisation et entraîne moins de défauts d'empilement. Les T_f mesurées pour le copolymère PEA6 sont en accord avec les valeurs obtenues par Chromcova [CHR 08] et Goodman [GOO 84] pour ce copolymère (Figure 13). Pour le PEA6, la T_f est plus faible au second passage en raison des monomères résiduels éliminés de la structure cristalline lors d'une cristallisation après fusion complète.

Le taux de cristallinité (X_c) maximal présenté dans le Tableau 22 correspond au premier passage de l'échantillon analysé le plus cristallin. On note qu'au second passage, le taux de cristallinité est beaucoup plus faible pour les deux polymères. On en déduit donc qu'un refroidissement à 10°C/min après fusion est trop rapide et ne permet pas d'obtenir le taux de cristallinité maximal des deux polymères. L'influence de la température sur la vitesse de cristallisation est abordée dans le chapitre suivant. Les taux de cristallinité (X_c) retrouvés dans la littérature sont de 40 à 50% pour le PA6 et 60% pour la PCL [AVE 00]. Le taux de cristallinité relativement faible pour le copolymère s'explique par les moins nombreuses liaisons hydrogène et la perte de tacticité de la chaîne. En effet dans le cas du PA6, l'assistance des nombreuses liaisons hydrogènes entre fonctions amide facilitent les conformations parallèles et antiparallèles induisant un taux de cristallinité élevé. Pour la PCL, bien qu'il n'existe pas d'interaction de type liaisons hydrogène mais seulement de Van der Waals, la cristallinité est facilitée par la grande mobilité de la fonction ester permettant l'organisation cristalline des chaînes. Pour le PEA6, la présence statistique du monomère caprolactone entre monomères caprolactame induit un décalage empêchant une conformation parallèle ou antiparallèle des chaînes (Figure 67). Ainsi, la staticité du copolymère formé explique le faible taux de cristallinité du PEA6 comparé à celles des polymères purs. Ce résultat a été également constaté par Rijswijk [RIJ 07].

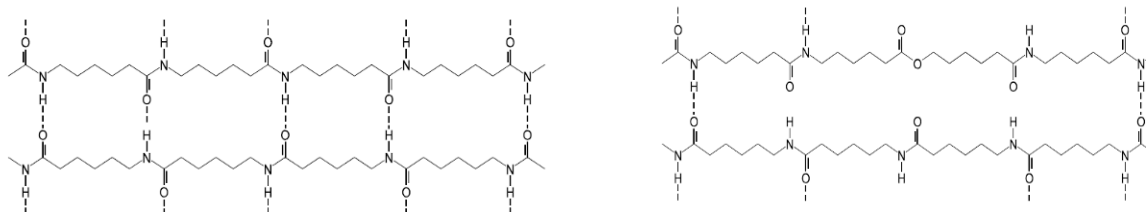


Figure 67 : Liaisons hydrogène dans le PA6 (gauche) et dans le PEA6 (droite)

Les structures cristallines ont été analysées par Diffraction des Rayons X (DRX) aux grands angles. Les diffractogrammes présentés sur la Figure 68 donnent deux angles de diffraction identiques pour les deux polymères. Ces angles correspondent à la phase α monoclinique d'un PA6 pur : 20° et $23,7^\circ$ [HOL 55]. Ainsi, la copolymérisation avec la CLO ne modifie pas la structure cristalline du PA6. L'analyse confirme que seules les liaisons hydrogène établies entre fonctions amide sont susceptibles d'amener à la cristallisation du copolymère. De plus, la polymérisation anionique en isotherme réalisée sans contrainte mécanique ou thermique violente ne crée que la phase α , la plus thermodynamiquement stable que ce soit pour le PA6 ou le PEA6. En effet, la phase γ métastable du PA6 ($2\theta = 10,7^\circ$ et $21,4^\circ$) n'est pas visible sur le diffractogramme. Néanmoins cette phase γ apparaît bien sur les courbes DSC au second passage lors d'un refroidissement à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ après fusion complète. Cette analyse confirme qu'il est bien nécessaire d'utiliser l'enthalpie de fusion théorique totale de la phase α pour le calcul du taux de cristallinité du PA6 (cf Méthodes).

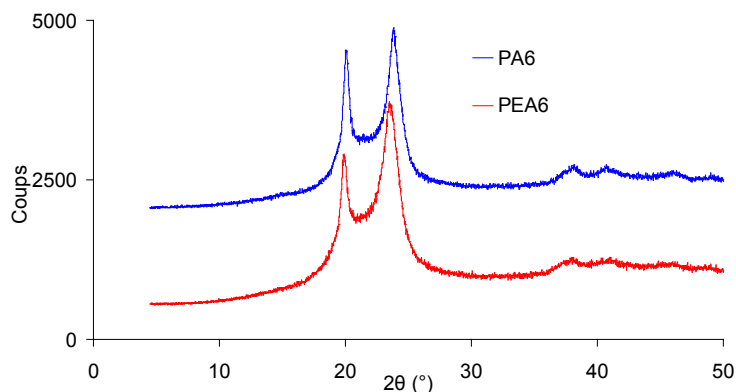


Figure 68 : Diffractogrammes du PA6 et du PEA6

De même, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur les deux polymères à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous argon. Les résultats sont illustrés et comparés dans la Figure 69.

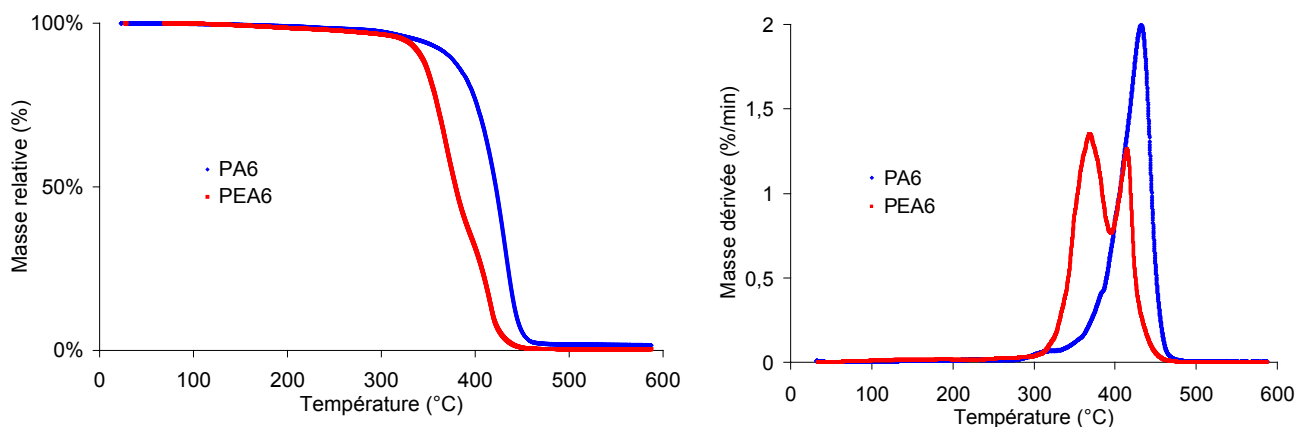


Figure 69 : ATG du PA6 et du PEA6 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, argon 60 mL/min)

Ces courbes mettent en évidence un faible taux de monomères résiduels avec une perte de masse inférieure à 2% à 200°C pour les deux polymères.

Les deux matériaux possèdent des mécanismes de dégradation différents. Ainsi, pour le PA6, la perte de masse est due à la rupture statistique des chaînes au niveau du méthylène placé en α de l'amide. Cette dépolymérisation se produit vers les 400°C et induit l'évaporation du monomère cyclique CLA. Le léger épaulement présent à 330°C provient des traces de résidus du système réactif (amorceur, activateur). En effet, lors d'une extraction à l'eau chaude de ces résidus, l'analyse ATG du PA6 purifié ne possède plus cet épaulement.

Pour le PEA6, la liaison la plus fragile de la chaîne est l'ester provenant de la caprolactone. La pyrolyse de cet ester provoque une dépolymérisation par condensation et décarboxylation et tend à évaporer la CLO ainsi que les hétéroséquences CLO-CLA [DRA 01]. Cette première dégradation se produit à partir de 320°C. Le second pic identifié lors de la dégradation du PEA6 suit la même vitesse de dégradation que le PA6. On peut donc supposer qu'il est dû à la présence de plusieurs unités CLA consécutives dans la chaîne PEA6.

1.1.2 Masses molaires

Les masses molaires de chaque polymère ont été évaluées par chromatographie d'exclusion stérique dans le HFiP sur 3 échantillons provenant de trois synthèses distinctes. Les résultats moyennés sont donnés dans le Tableau 23.

Polymère	\overline{M}_n (kg/mol)	\overline{M}_w (kg/mol)	Ip
PA6	85 ± 3	207 ± 5	2,4 ± 0,1
PEA6	82 ± 4	260 ± 30	3,2 ± 0,3

Tableau 23 : Masses molaires du PA6 et du PEA6 par SEC

Les polymères synthétisés montrent une grande reproductibilité de leur masse molaire, particulièrement pour le PA6 avec de très faibles écarts à la moyenne. De plus, les masses molaires en nombre sont très élevées attestant d'une synthèse efficace pour obtenir des propriétés thermomécaniques durables. Les indices de polydispersité très élevés attestent que la polymérisation anionique n'est pas contrôlée.

Les masses molaires en nombre \overline{M}_n sont quasiment identiques pour les 2 polymères. Cela s'explique tout simplement par le fait que la masse des unités CLA et CLO sont proches ($M_0 = 113$ et 114 g/mol respectivement) et que la concentration du système catalytique est identique pour les deux. Le degré de polymérisation en nombre ($DP_n = M_n/M_0$) est voisin de 750 pour le PA6 et de 720 pour le PEA6. Si l'on considérait la polymérisation vivante et contrôlée, seul 13% de l'amorceur incorporé pour le PA6 et 14% pour le PEA6 se serait transformé en centre actif.

La masse molaire en masse \overline{M}_w du PEA6 est nettement plus élevée que celle du PA6, traduisant une plus forte polydispersité. Cette polydispersité pourrait provenir de réactions de transacylation entre fonctions amide et ester décrites par Goodman [GOO 84] (Figure 12). Ce phénomène d'échange entre deux chaînes est susceptible d'augmenter \overline{M}_w sans modifier \overline{M}_n . De même, un double amorçage déclenché par la

caprolactone [GOO 84] et par le réel activateur (N-acétylcaprolactame) est susceptible d'élever la polydispersité. La différence de polydispersité des 2 polymères peut expliquer en partie au moins la différence de largeur des pics de fusion (large pour le PEA6 et fin pour le PA6).

1.1.3 Propriétés barrière à l'hydrogène

Le PEA6 répond parfaitement au cahier des charges de l'application pour les propriétés barrière à l'hydrogène. En effet, son coefficient de perméation P_e est près de 100 fois inférieur au coefficient requis par la norme (Tableau 24). Néanmoins, le PEA6 reste quatre fois plus perméable que le PA6 pur. Cette différence s'explique par le fait que le PA6 est plus cristallin et plus hydrophile. A cela, il faut rajouter que la phase amorphe du PA6 possède plus de liaisons hydrogène. De plus, l'analyse est réalisée à 26°C soit en dessous de la T_g du PA6 et au-dessus de celle du PEA6. Or, la diffusion est nettement diminuée à l'état vitreux. Bien qu'il soit entendu que seule la phase amorphe est perméable aux gaz, la taille des cristallites joue un rôle essentiel sur la perméation. En effet, à un taux de cristallinité identique, des petits cristaux induisent une tortuosité des chemins de diffusion dans la phase amorphe plus élevée que des gros cristaux. La morphologie à petits cristaux est assurée par le mode de polymérisation en surfusion favorisant la germination sur la croissance.

Durcisseurs	P_e ($\times 10^{-16}$) mol.m ⁻¹ .Pa ⁻¹ .s ⁻¹	S ($\times 10^{-5}$) mol m ⁻³ Pa ⁻¹	D ($\times 10^{-11}$) m ² .s ⁻¹
PA6	0,4	nc	nc
PEA6	1,6	0,53	3,0

Tableau 24 : Perméabilité à l'hydrogène du PEA6 et du PA6 (26°C, 50 bars)

Il est à noter que la présence d'eau dans le polymère est susceptible d'augmenter la perméation en raison de la plastification de la phase amorphe (baisse de T_g) due à la perte des liaisons hydrogène intermoléculaire au profit de liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère. La PCL est hydrophobe contrairement au PA6 qui lui est très hydrophile. De plus, au vu de la structure cristalline α du PEA6 déterminé par DRX, les unités CLO se trouvent dans la phase amorphe seule perméable aux molécules d'eau. Ainsi, on peut conclure que le PEA6 est nettement moins hydrophile que le PA6 et absorbe donc moins d'eau. Néanmoins, une présence d'eau dans ces polymères est particulièrement critique en raison du risque très élevé d'hydrolyse de la fonction ester à température ambiante et de la fonction amide au delà de 80°C [PUF 67]. Ainsi, il serait nécessaire d'évaluer la reprise hydrique du matériau et sa sensibilité au vieillissement.

1.1.4 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PEA6 et du PA6 ont été évaluées en traction uniaxiale à 21°C à un taux de cristallinité contrôlé par DSC. Les valeurs moyennées sont présentées dans le Tableau 25 et des exemples de courbes contrainte – allongement sont illustrées dans la Figure 70.

Le PEA6 possède un comportement bien plus ductile que le PA6 avec un gain en allongement à rupture très important au détriment du module d'Young et de la contrainte élastique. Cette perte de rigidité est bénéfique pour l'application afin que le liner puisse se plaquer contre la structure composite à faible contrainte. Le PA6 n'a été

analysé qu'à un seul de taux de cristallinité relativement élevé car il est difficile de prévenir la cristallisation durant la synthèse à forte surfusion de ce matériau.

	Xc (%)	Module d'Young (GPa)	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Allongement au seuil d'écoulement (%)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
PA6	41 ± 2	3,2 ± 0,2	92 ± 3	5 ± 1	80 ± 5	10 ± 3
	20 ± 1	0,9 ± 0,2	Pas de seuil d'écoulement		70 ± 5	290 ± 40
PEA6	27 ± 1	1,8 ± 0,2	55 ± 2	18 ± 1	70 ± 5	250 ± 20
	33 ± 1	2,4 ± 0,2	62 ± 1	15 ± 1	70 ± 5	210 ± 20

Tableau 25 : Propriétés mécaniques en traction du PA6 et du PEA6 (25 mm/min)

A un taux de cristallinité élevée, le PEA6 présente comme pour le PA6 un crochet de traction caractérisé par un seuil d'écoulement haut et un seuil d'écoulement bas (Figure 70). La striction débute au seuil d'écoulement haut par une diminution localisée de la section. Lorsque la contrainte vraie devient trop élevée (au seuil d'écoulement bas), la striction se propage alors dans la longueur utile. Ce comportement est caractéristique d'un polymère thermoplastique semi-cristallin analysé entre sa Tg et sa Tf. A un faible taux de cristallinité, on n'observe pas de seuil d'écoulement mais un genou de traction caractéristique du comportement des matériaux amorphes étudiés à une température proche de leur Tg. La forte déformation au-delà du genou de traction est irréversible.

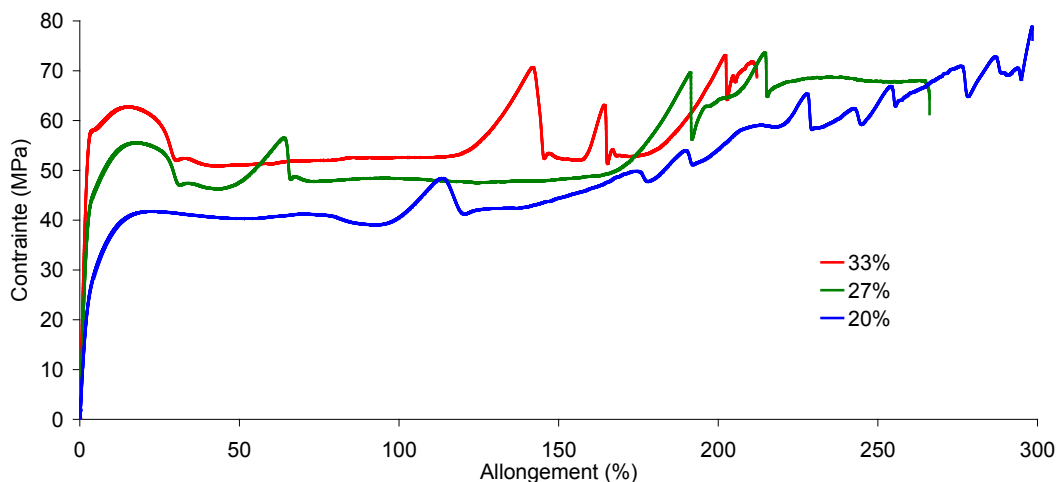


Figure 70 : Influence du taux de cristallinité sur les courbes contrainte - déformation nominale en traction du PEA6 (25 mm/min)

Les augmentations de contraintes observées dans le domaine plastique proviennent d'une réorientation des chaînes macromoléculaires et des plans de glissement des lamelles dans la direction de l'effort (Figure 71). Cet écrouissage provoque une forte anisotropie du matériau à fortes déformations. Les chutes brutales de la contrainte proviennent de l'apparition supplémentaire d'un phénomène de striction. Ces strictions multiples peuvent s'expliquer par une accumulation de dislocations liées au mouvement des cristaux. Le durcissement final provient de l'extension complète des chaînes avant leur rupture. Dans le cas d'un liner rotomoulé, la porosité ou une hétérogénéité de l'épaisseur peut provoquer l'arrêt de la propagation de la striction et une rupture prématurée par accumulation des contraintes.

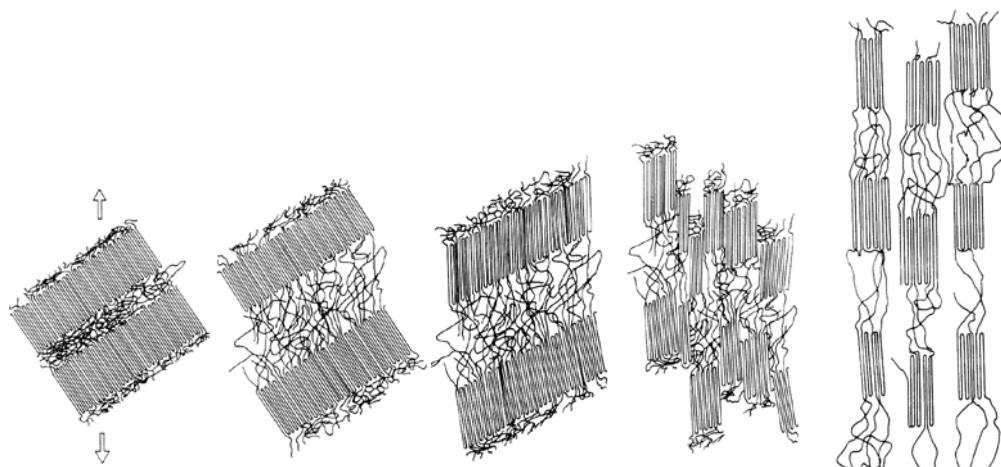


Figure 71 : Réorientation des plans de cisaillements dans la direction de l'effort (modèle de Schultz)

Le Tableau 25 montre la forte influence du taux de cristallinité sur les propriétés mécaniques du PEA6. En effet, lorsque la cristallinité augmente, le module et la contrainte augmentent alors que l'allongement à rupture diminue. De même, une diminution de la résistance à l'impact est prévisible avec l'augmentation de la cristallinité.

Il est à noter que la température de transition vitreuse du matériau se situe vers 20°C. Ainsi, le matériau n'est pas vitrifié et tend forcément vers son équilibre. La cinétique de cristallisation est extrêmement lente à température ambiante mais elle est non-négligeable sur des longues durées de service. De plus, elle peut être accélérée par les températures et les contraintes subies pendant l'utilisation.

Un essai de traction uniaxial n'est pas représentatif de la complexité des contraintes subies par le liner pendant le service. Néanmoins, il est une bonne indication en termes de comparaison des matériaux. Il est à noter que sous compression confinée due à l'écrasement du liner sur le composite, la densité du matériau augmente par diminution du volume libre (coefficient de Poisson $< 0,5$) ce qui tend à modifier son comportement mécanique. Ainsi, lorsque la pression hydrostatique augmente, la contrainte au seuil d'élasticité tend à augmenter ce qui limite les phénomènes d'endommagements plastiques.

L'inspection post-mortem du liner PEA6, après un éclatement sous haute pression hydraulique d'un réservoir (liner + composite), montre une rupture fragile du liner PEA6 caractérisée par un front de rupture n'ayant subi aucune striction. Ce phénomène met en avant une forte diminution de la viscoplasticité du matériau soumis à une vitesse de sollicitation très élevée et non à une fragilité inhérente. En effet, la T_g apparente du matériau augmente avec la vitesse ou la fréquence de sollicitation. De même, la T_g des polymères tend à augmenter sous pression hydrostatique. Ces deux effets ont une influence mécanique majeure sur le PEA6 car sa T_g est proche de la température ambiante.

Pour étudier l'influence de la vitesse de sollicitation, des essais de traction à 21°C ont été comparés à des vitesses de déformation de 25 et 200 mm/min sur des éprouvettes d'une même plaque. Les résultats sont donnés dans le Tableau 26.

Vitesse de traction	E (GPa)	σ_{seuil} (MPa)	ϵ_{seuil} (%)	σ_{rupture} (MPa)	$\epsilon_{\text{rupture}}$ (%)
25 mm/min	2,4 ± 0,2	62 ± 1	15 ± 1	70 ± 5	210 ± 20
200 mm/min	2,9 ± 0,2	63 ± 1	12 ± 1	70 ± 5	230 ± 40

Tableau 26 : Effet de la vitesse de sollicitation sur les propriétés en traction du PEA6

A 25 mm/min, le module d'Young E perçu est bien plus faible qu'à 200 mm/min. Cette différence provient du fait qu'à faible vitesse de sollicitation le polymère a eu le temps de se relaxer pendant la déformation. L'augmentation de l'allongement à rupture à haute vitesse quant à elle ne s'explique que par l'augmentation en température de l'éprouvette constatée au toucher après rupture. Cet auto-échauffement du polymère sous tension permet une dissipation rapide de l'énergie mécanique et un désenchevêtrement plus aisé des chaînes macromoléculaires.

1.1.5 Bilan sur le polyesteramide 6

Les propriétés du polyesteramide 6 synthétisé par copolymérisation anionique du caprolactame et de la caprolactone ont été analysées suivant les besoins pour l'application. La synthèse a été contrôlée avec un haut rendement associé à un faible taux de monomères résiduels ainsi que des masses molaires en nombre supérieures à 80 kg/mol. La bonne équivalence de sa température de fusion avec la littérature et de la transition vitreuse avec la loi de Fox assure la stabilité du copolymère formé. La fonction ester particulièrement flexible apportée par la caprolactone provoque une augmentation très importante de la ductilité du matériau avec en contrepartie une faible diminution de sa résistance mécanique et thermique. Bien que l'ajout de la caprolactone diminue la proportion en liaisons hydrogène dans le copolymère, ce dernier cristallise dans la phase thermodynamiquement stable α monoclinique du PA6 pur qui lui confère une imperméabilité à l'hydrogène exceptionnelle.

1.2 Propriétés des polyépoxydes

L'objectif suivant est de formuler un nouveau matériau possédant les qualités requises afin de répondre au cahier des charges du liner de stockage. Les polyépoxydes ou époxy ont été retenus pour leurs excellentes propriétés d'adhésion notamment sur les métaux permettant un surmoulage performant des deux embases en inox. De plus, l'adhésion sur le composite époxy – carbone est assuré par des liens covalents établis entre le liner et le préimprégné lors de la cuisson de ce dernier.

Le cahier des charges de l'application définit le choix des précurseurs utilisés. Des limites sont imposées notamment sur la T_g du matériau. La $T_{g\infty}$ a ainsi été limitée à 130°C car c'est la température maximale atteinte lors de la cuisson du préimprégné époxy / carbone déposé par enroulement filamentaire. En effet, il est primordial pour la perméation à l'hydrogène que la cuisson réalisée après bobinage permette de convertir le liner à 100%. De même, le liner doit posséder une T_g supérieure à la température ambiante avant le bobinage de la structure composite. En effet, comme le liner rotomoulé sert de mandrin pour le bobinage, il doit pouvoir conserver ses caractéristiques géométriques malgré la tension exercée par la mèche du préimprégné.

Dans le cadre de cette thèse, toutes les formulations ont été étudiées avec un rapport époxy sur amine égal à 1. Ce ratio stoechiométrique permet d'obtenir le réseau le plus idéal possible et limite toutes chaînes pendantes. De plus, ce ratio permet d'éviter toute éthérification de l'époxy à haute température afin de maximiser le nombre de fonctions hydroxyles dans le réseau. En effet, leur forte polarité induit une faible solubilité de l'hydrogène et donc une faible perméation. Afin de prévenir la consommation de ces fonctions, les températures des post-cuissons ont été limitées à 130°C pour tous les systèmes. De même, les amines primaires et secondaires sont choisies suffisamment basiques pour inhiber très fortement cette réaction secondaire.

Le choix de la formulation a été réalisé par comparaison des propriétés techniques des matériaux en faisant varier les structures chimiques de la résine, du durcisseur et des additifs. Les critères techniques retenus ont été les propriétés thermiques, mécaniques et barrières. La processabilité par rotomoulage réactif des diverses formulations sur critères rhéocinétiques est étudiée dans le chapitre suivant. Néanmoins, il est entendu que les différents précurseurs testés nécessitent d'être tous liquides à température ambiante et posséder une réactivité suffisamment élevée pour une application industrielle.

1.2.1 Choix de la résine prépolymérisée

Cinq résines époxy liquides ont été retenues afin de comparer leurs propriétés pour l'application : deux résines de type DGEBA (DER 332 et 331), une de type DGEBF (DER 354), une autre aliphatique (DER 732) et la dernière novolaque (DEN 431). Elles diffèrent par leur fonctionnalité (f), leur masse molaire (M) et leur masse équivalente (M_{eq}) telle que $M_{eq} = M/f$. Leurs caractéristiques techniques fournies par DOW sont présentées dans la partie « Matériaux ». Les résines époxy de haute fonctionnalité ($f > 3$) ont été volontairement exclues des essais. En effet, ces résines permettent d'obtenir des réseaux avec de très fortes densités de réticulation et une T_g très élevée bien au-delà de la nécessité de l'application. De plus, ce sont des systèmes très fragiles avec un allongement à rupture inférieur à 2 %.

Les propriétés thermiques et mécaniques ont été comparées en réticulant chaque résine avec le même durcisseur de référence, la MXDA, en proportions stoechiométriques (Tableau 27). La T_g de chaque réseau a été analysée par DSC au second passage à 10°C/min alors que les propriétés mécaniques sont mesurées en traction uniaxiale à 1 mm/min.

Résine époxy			Réseau (résine + MXDA)				
Nom	Type	Meq (g/eq)	f	$T_{g\infty}$ (°C)	E (MPa)	σ_R (MPa)	ε_R (%)
DER 331	DGEBA	186	2	119	3300 ± 100	89 ± 1	5,7 ± 0,3
DER 332	DGEBA	173	2	126	3300 ± 100	90 ± 1	6,1 ± 0,7
DER 354	DGEBF	170	2	115	3300 ± 100	89 ± 2	6 ± 1
DEN 431	Novolaque	175	2,7	160	3600 ± 100	102 ± 2	1,2 ± 0,3
DER 732	Aliphatique	320	2	-26	12 ± 1	2,5 ± 0,1	18 ± 3

Tableau 27 : Propriétés thermiques et mécaniques de résines époxy réticulées avec la MXDA

On observe que les résines époxy DER 331, 332, 354 et DEN 431 donnent une fois réticulées avec la MXDA des réseaux dont la T_g est supérieure à 100°C avec un module d'Young élevé. Peu de différences sont notées entre les résines DER 331, 332 et 354 car leurs structures chimiques sont très proches.

La DEN 431 est une résine novolaque fortement aromatique avec une fonctionnalité élevée ce qui provoque une forte densité de réticulation caractérisée par une T_g et un module d'Young plus élevés mais un allongement à rupture très faible. Ainsi, cette résine n'a pas été retenue.

Le réseau synthétisé à partir de la DER 732 possède quant à lui une T_g négative et un allongement à rupture bien plus important. Ce comportement est dû au fait que la résine DER 372 est constituée d'une longue chaîne aliphatique comprenant des fonctions ester qui lui confèrent sa souplesse. Son état caoutchoutique à température ambiante explique son très faible module et la rend inapte pour l'application.

1.2.2 Choix du durcisseur amine

Une démarche identique a été adoptée sur le choix des durcisseurs. Ces durcisseurs ont été choisis pour leur performances soit en termes de propriétés techniques (mécaniques, barrière, T_g) ou pour leur processabilité adaptée (réactivité, viscosité).

La MXDA est le premier durcisseur à avoir été testé pour ses qualités reconnues d'imperméabilité aux gaz. Elle est notamment introduite dans la synthèse hydrolytique du PA6 pour former un copolymère appelé PA-mXD6 (Figure 72) présentant des propriétés barrières supérieures au PA6 pur alors que son taux de cristallinité est plus faible. Ce copolymère est principalement employé dans l'emballage alimentaire.

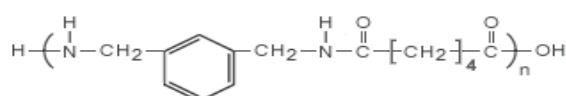


Figure 72 : PA-mXD6

La MXDA est généralement classée comme une amine aliphatique car ses amines ne sont pas directement covalentes au cycle aromatique. Ainsi, elle est liquide ($T_f=14^\circ\text{C}$) et possède une forte réactivité comparable aux amines aliphatiques comme il sera vu au

chapitre suivant. Néanmoins, elle est toxique et forme des réseaux rigides avec une haute température de transition vitreuse comme les amines aromatiques.

Les polyétheramines connus sous le nom de Jeffamine[®] et commercialisés par Huntsman sont des polyéthers liquides possédants en bout de chaînes des amines primaires. Ils sont reconnus pour leur faible tension de vapeur et pour former des réseaux avec un faible retrait, une haute ténacité et une bonne flexibilité. Les groupements éthers participent à la polarité et l'hydrophilie de la molécule. De plus, ils disposent de doublets non liants sur l'oxygène à même de former des liaisons hydrogène avec les fonctions hydroxyle.

Le Versamid[®] 140 quant à lui, est un polyamidoamine de haute viscosité. Le Versamid[®] 140 est synthétisé à partir d'acides gras réagis avec la triéthylènetétramine (TETA). Sa structure comprenant des fonctions amines et amides lui confère une hydrophilie et une polarité élevée compensées par une longue chaîne carbonée.

Les propriétés thermiques, barrière et mécaniques ont été analysées et comparées en faisant réagir ces différents durcisseurs avec une résine de référence : la DGEBA DER 332. Le Tableau 28 donne les caractéristiques du durcisseur ainsi que la T_{g0} et la $T_{g\infty}$ avec la DER 332 mesurées par DSC à 10°C/min.

Nom	Durcisseur		DER 332 + durcisseur	
	M_{eq} (g/eq)	f	T_{g0}	$T_{g\infty}$ (°C)
MXDA	34	4	-47	126
Jeffamine [®] EDR148	37	4	-52	90
Jeffamine [®] D400	113	4	-56	45
Jeffamine [®] T403	81	5,3	-39	80
Versamid [®] 140	97	nd	-43 / -26	85
Jeffamine [®] D2000	490	4	-62	-46

Tableau 28 : Propriétés thermiques des formulations DER 332 + durcisseurs

Les durcisseurs présentent des structures chimiques très différentes les uns des autres avec des masses équivalentes M_{eq} et des fonctionnalités f, variables. Lors du mélange en conditions stoechiométriques avec la résine DER 332, les formulations transparentes possèdent une seule Tg caractéristique de la miscibilité totale de la résine avec le durcisseur. Cependant, le polyamidoamine Versamid 140 est l'exception. En effet, le mélange initial n'est pas miscible et apparaît donc opaque. Deux phases sont clairement distinguées en DSC avec une 1^{ère} Tg à -43°C et une 2^{nde} à -26°C. Il doit être partiellement réagi avant de devenir parfaitement miscible avec l'époxy [LEE 67]. Le rotomoulage est un des procédés permettant l'utilisation de ce durcisseur sans risque de décantation laquelle est prévenue par la rotation du moule. Cependant, la fabrication des éprouvettes dans les moules en silicone tend à une ségrégation ainsi les propriétés mesurées après polymérisation statique peuvent être sous-estimées par rapport à une pièce rotomoulée avec cette formulation. Le réseau final se caractérise par un échantillon transparent à une seule $T_{g\infty}$. Cependant, en raison de la diversité de la structure du réseau, cette Tg occupe une large plage de températures.

Les $T_{g\infty}$ analysées diffèrent beaucoup d'un durcisseur à l'autre. Pour la DGEBA réticulée avec la Jeffamine D2000, la $T_{g\infty}$ de -46°C est très faible en raison de la faible densité de réticulation du réseau. En effet, la forte masse équivalente de ce durcisseur induit une importante masse molaire entre noeuds. De plus, les nombreuses fonctions éthers sur sa chaîne aliphatique participent d'autant plus à la flexibilité. Inversement, le

réseau DGEBA-MXDA possède une T_g élevée (126°C) car la MXDA est un durcisseur aromatique rigide de faible masse. Toutes les autres formulations présentent des masses et des $T_{g\infty}$ comprises entre la Jeffamine D2000 et la MXDA.

La Figure 73 et le Tableau 29 présentent les caractéristiques mécaniques en traction obtenues avec les différentes amines copolymérisées avec la résine DGEBA DER 332 en conditions stoechiométriques.

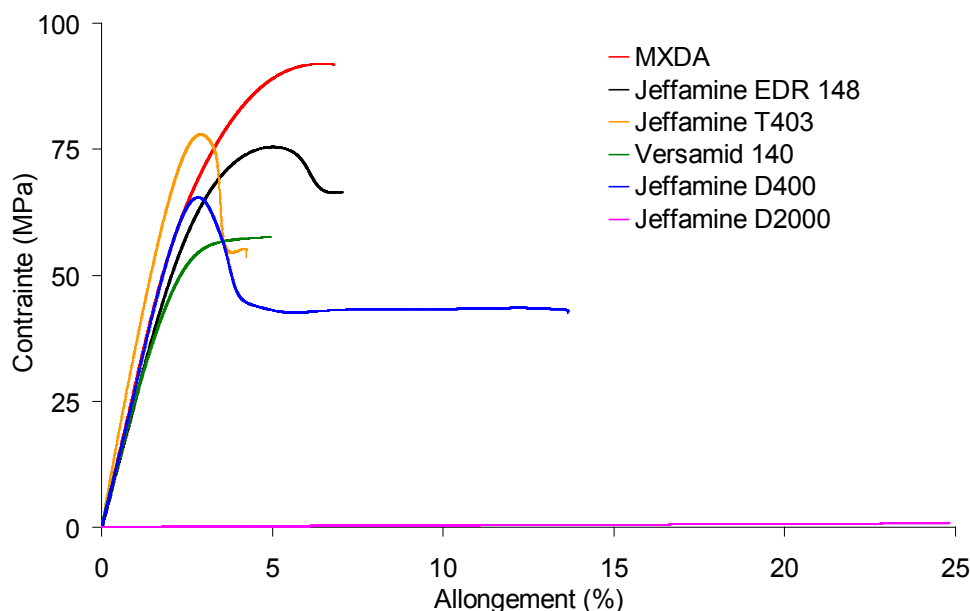


Figure 73 : Courbes de traction des polyépoxydes à base de DGEBA DER 332 (1 mm/min) suivant l'amine employée

De même que pour les propriétés thermiques, le comportement mécanique se distingue fortement suivant le durcisseur amine employé. Ainsi, la MXDA et le Versamid 140 induisent une déformation élastique non linéaire alors que les Jeffamine[®] D400, EDR148 et T403 provoquent un phénomène de striction marquée par une diminution de la section et de la contrainte. Cette ductilité est attribuable chez les polyépoxydes à des mouvements coopératifs des chaînes ou à une mobilité locale au-delà de la transition β vers -50°C [PER 88]. Les époxy possèdent une faible résistance à la propagation de fissures inhérente à leur forte densité de réticulation. Ainsi, tout défaut est susceptible d'engendrer une rupture prématurée. Aucune striction n'a ainsi pu se propager sur toute la longueur utile de l'éprouvette.

Ces deux modes de déformation produisent des ruptures distinctes. Ainsi, deux faciès de rupture ont pu être identifiés par MEB après les essais de traction (Figure 74) :

- une rupture fragile par clivage pour les durcisseurs MXDA et Versamid 140,
- une rupture semi-ductile avec la présence de nombreuses microfissures pour les systèmes DER 332 Jeffamine[®]. Morgan et al [MOR 82][MOR 84] ont attribué ce mode de rupture à des bandes de cisaillement produites par scissions de chaînes dues à des concentrations de contraintes.

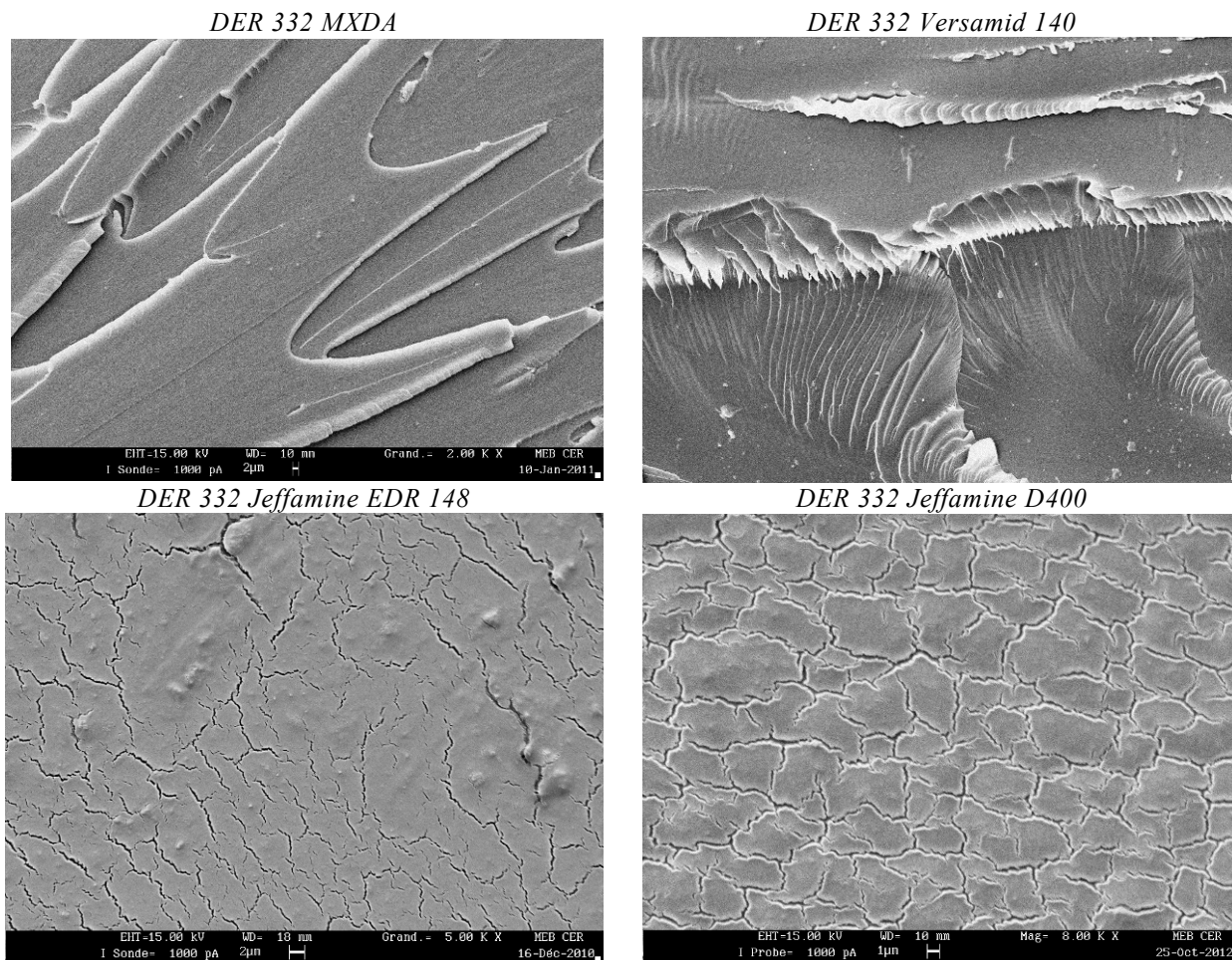


Figure 74 : Faciès de rupture des formulations époxy après traction (1 mm/min)

Le matériau à base de DGEBA et de Jeffamine D2000 quant à lui induit une déformation élastique linéaire et réversible de grande envergure avec un module près de 1000 fois inférieure aux autres systèmes. En effet, sa T_g fortement négative l'assimile à un élastomère. Pour les réseaux thermodurcissables, une baisse d'au moins deux décades sur le module est attendue entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique. Ce durcisseur ne peut être utilisé pour l'application car le liner fléchirait sous son propre poids. De même, il serait incapable de résister à la tension exercée par les mèches de préimprégné lors du bobinage. Cependant, il peut être employé avec un second durcisseur afin d'assouplir un réseau trop dense. L'utilisation de la Jeffamine D2000 en tant que diluant réactif et co-durcisseur est discutée au paragraphe 1.2.3.

Durcisseur	T_g (°C)	E (MPa)	σ_Y (MPa)	ϵ_Y (%)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
MXDA	126	3300 ± 100	/	/	90 ± 1	6,1 ± 0,7
Jeffamine EDR 148	90	2900 ± 100	74 ± 1	4,8 ± 0,2	59 ± 3	8 ± 1
Jeffamine D400	45	3200 ± 100	66 ± 1	3,0 ± 0,1	43 ± 1	20 ± 8
Jeffamine T403	80	3840 ± 60	77 ± 1	2,9 ± 0,1	54 ± 4	4 ± 1
Versamid 140	85	2800 ± 100	/	/	58 ± 1	4,7 ± 0,8
Jeffamine D2000	-46	3,6 ± 0,2	/	/	0,72 ± 0,05	24 ± 2

Tableau 29 : Propriétés mécaniques en traction des polyépoxydes DER 332 + durcisseur amine (éprouvette 5A, 1 mm/min)

En comparaison avec les autres durcisseurs dans le Tableau 29, la Jeffamine T403 induit un fort module d'Young E pour une faible T_g . Ce paradoxe peut s'expliquer par la structure chimique du durcisseur. En effet, il possède de nombreux groupements

éther sur sa chaîne lesquels apportent un grand degré de liberté constaté par une faible T_g et un phénomène de striction. Inversement, sa haute fonctionnalité ($f=5,3$) induit une très forte densité de réticulation et explique le fort module d'Young enregistré et le faible allongement à rupture. Ce comportement est à l'inverse du matériau recherché.

Le système DGEBA – Jeffamine D400 possède un module d'Young plus élevé que le système DGEBA – Jeffamine EDR 148 alors que le réseau est moins dense et sa résistance mécanique plus faible. L'explication provient sûrement des méthyles pendants présents sur la D400 et non sur l'EDR 148. Ces méthyles peuvent provoquer une gêne stérique lors du dépliement des chaînes augmentant ainsi la rigidité perçue initialement mais ne participe pas à la résistance mécanique lors de l'extension des chaînes.

En ce qui concerne les matériaux à base de MXDA et de Versamid 140, la rupture se produit dans le domaine non linéaire alors que la contrainte atteint une valeur seuil ainsi σ_R est assimilable à σ_Y . Le système DER 332 MXDA possède une contrainte élastique σ_Y bien plus élevée que les autres en raison de la structure aromatique de l'amine. En effet, Urbaczewski-Espuche et al [URB 91] avaient mis en évidence que σ_Y augmente linéairement à température ambiante avec la concentration en groupement aromatique dans le réseau.

Lorsque les valeurs de σ_Y des systèmes étudiés (à T_g positive) sont tracées en fonction de $T_g - T$, une dépendance linéaire est observée (Figure 75). Ce résultat correspondant à la théorie d'Eyring via la relation de Kambour ($\sigma_Y = a(T_g - T) + b$) tend à être retrouvé pour tous les polymères amorphes notamment pour les polyépoxydes [TCH 96][COO 98][CRA 99].

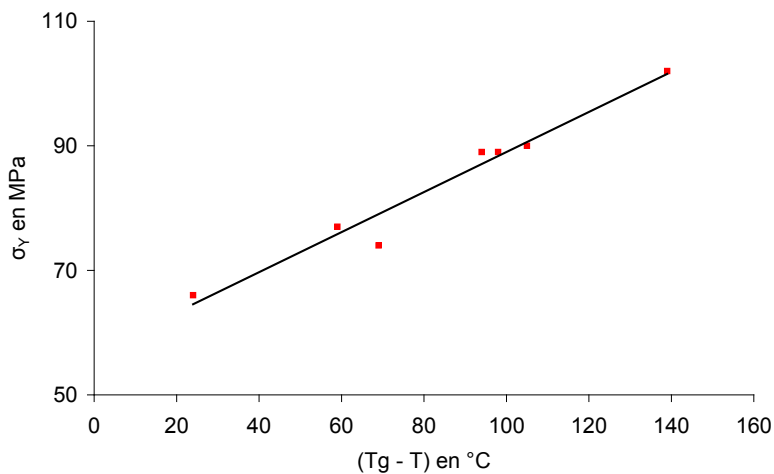


Figure 75 : Contrainte d'élasticité σ_Y des différents réseaux polyépoxydes en fonction de $T_g - T$ (relation linéaire de Kambour)

Des mesures en perméation à l'hydrogène n'ont pas été possibles sur toutes les formulations en raison d'un nombre limité d'essais possibles. Néanmoins deux réseaux à base de DGEBA DER 332 sont comparés dans le Tableau 30.

Durcisseurs	Perméation ($\times 10^{-16}$) $\text{mol.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Solubilité ($\times 10^{-5}$) $\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$	Diffusion ($\times 10^{-11}$) $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
MXDA	4,2	2,6	1,6
Jeffamine D400	6,9	1,3	5,3

Tableau 30 : Coefficients de perméation, de solubilité et de diffusion à l'hydrogène à 26°C et 50 bar des formulations DER 332 + durcisseur (disque : $\varnothing 30\text{mm}$, $ep = 3 \text{ mm}$)

Les performances barrière des époxy analysés sont largement satisfaisantes par rapport au minimum requis par la norme pour le stockage de l'hydrogène. Néanmoins, ces réseaux époxy présentent un coefficient de perméation supérieur au PEA6 lié principalement à une solubilité à l'hydrogène plus élevée des époxy d'un facteur allant de 3 à 6. En revanche, les coefficients de diffusion des réseaux époxy sont du même ordre de grandeur que celui du PEA6 ($D_{PEA6} = 3.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$).

La solubilité d'un gaz dans un polymère provient des différentes interactions de faibles énergies possibles entre les deux (énergies de Van der Waals pour l'hydrogène). Comme l'hydrogène est un gaz apolaire et hydrophobe, il est préférable pour les propriétés barrière que le polymère soit polaire et hydrophile afin de limiter les interactions. Or, l'hydrophilie des réseaux époxy-amine est plus faible que celle du PEA6. Cette hydrophilie provient principalement des fonctions hydroxyle formées pendant la polymérisation. La plus faible solubilité du réseau à base de Jeffamine D400 par rapport à la MXDA peut notamment s'expliquer par la différence des deux structures chimiques. En effet, la Jeffamine possède 5 à 6 fonctions éther hydrophiles sur son squelette alors que la MXDA est constituée d'un cycle aromatique hydrophobe.

Néanmoins, le coefficient de diffusion est nettement plus élevé pour la résine réticulée avec la Jeffamine qu'avec la MXDA. La diffusion est basée sur le modèle du volume libre de Flory Huggins. Elle est donc fortement dépendante de la masse molaire entre nœuds (\overline{M}_c) et de la souplesse des chaînes. Or \overline{M}_c est bien plus faible pour la MXDA, dont la masse équivalente est plus de 3 fois inférieure à celle de la Jeffamine D400. De plus, le cycle aromatique de la MXDA est très rigide contrairement à la mobilité apportée par les liaisons éther sur la chaîne aliphatique de la Jeffamine.

Cette analyse met en évidence l'effet contradictoire des fonctions éther. Leur hydrophilie diminue la solubilité de l'hydrogène mais la flexibilité qu'elles introduisent augmente la diffusion du gaz.

Cette première comparaison a permis de mettre en évidence des relations entre la structure chimique des précurseurs et les propriétés thermomécaniques et barrière des réseaux formés. Elle a aussi permis d'éliminer les précurseurs induisant des structures trop rigides avec un allongement à rupture insuffisant (DEN 431 et Jeffamine T403) ou des matériaux à Tg trop faible pour résister mécaniquement à l'étape de bobinage du préimprégné (DER 732 et Jeffamine D2000).

1.2.3 Diluant réactif

Les diluants réactifs sont souvent utilisés pour diminuer la viscosité de la formulation ou apporter de la souplesse au matériau. Le diluant de haute masse molaire peut être soit une résine époxy soit une amine. L'influence de ce diluant sur la perméation est non négligeable car il augmente \overline{M}_c laquelle conditionne la diffusion du gaz à travers le matériau dans le cas des thermodurcissables. Le diluant a été choisi avec une fonctionnalité égale 4 pour l'amine afin de former un réseau modèle. Ainsi on évite de former des chaînes pendantes lesquelles participent à la hausse de la perméation par augmentation du volume libre.

Il a été choisi de rajouter à la formulation DER 332 – MXDA un polyétheramine de haute masse molaire : la Jeffamine D2000 en restant toujours dans les conditions stoechiométriques. La dilution de la MXDA par la Jeffamine D2000 permet de limiter

la volatilité de l'amine toxique et sa concentration dans la formulation. Le Tableau 31 présente les températures de transition vitreuse mesurées par DSC des mélanges à l'état initial et à l'état final (100% de conversion). La Tg_0 théorique du système initial a été calculée par la loi de Fox selon laquelle :

$$1/Tg = x_1/Tg_1 + x_2/Tg_2 + x_3/Tg_3$$

Les Tg_0 de la résine DER 332 et de la Jeffamine D2000 prises en compte pour le calcul sont celles mesurées par DSC de chaque précurseur seul à 10°C/min (Tg DER 332 = -20°C et Tg Jeffamine D2000 = -72°C). La MXDA est une amine solide en dessous de 14°C ainsi elle ne possède pas de Tg physiquement observable. La Tg théorique de la MXDA est donc déterminée par la loi de Fox pour le mélange DER 332 - MXDA à la stœchiométrie (Tg MXDA théorique = -126°C).

Fractions molaires (massiques) en durcisseur		Tg_0 (°C)		ΔH (J/g)	Tg_∞ (°C)	
MXDA	Jeffamine D- 2000	Expé	Théo			
100 % (100%)	0 % (0%)	-47	-47	510	126	/
93,5% (50%)	6,5% (50%)	-49	-50	440	101	-26
90 % (38%)	10 % (62%)	-52	-51	370	96	-41
0 % (0%)	100 % (100%)	-62	-61	140	/	-46

Tableau 31 : Températures de transition vitreuse à l'état initial (Tg_0) et à la fin de la réaction (Tg_∞) des formulations DER 332 + MXDA/Jeffamine D2000 en fractions variables (DSC : 2 passages à 10°C/min)

La présence d'une seule Tg_0 pour toutes les concentrations atteste de la miscibilité de chaque système à l'état initial. Les valeurs de Tg_0 théoriques s'avèrent très proches des valeurs expérimentales ce qui confirme aussi la miscibilité. Cette analyse permet d'alimenter le débat quant au doute porté sur la miscibilité de la Jeffamine D2000 dans la DGEBA [DUS 87][LEP 02]. Il est à noter que la DGEBA choisie, DER 332 ($n=0,03$) possède une très faible masse molaire ce qui facilite la miscibilité initiale d'un quelconque additif par préservation de l'entropie de mélange.

La Tg_0 diminue lorsque le taux en Jeffamine D2000 augmente alors que la MXDA possède une Tg inférieure à la Jeffamine D2000. Ce paradoxe s'explique par la grande différence de masse équivalente des durcisseurs. Ainsi, plus la fraction molaire en D2000 augmente, plus la proportion massique en durcisseur augmente par rapport à la résine ce qui dilue très fortement l'effet de la haute Tg de la résine.

Après réaction, le réseau formé présente deux phases caractérisées par deux Tg en DSC (Tableau 31). Ces dernières diffèrent des Tg des durcisseurs utilisés seuls. Ainsi, aucune des deux phases formées n'est pure en un seul durcisseur mais possèdent toutes les deux une majorité de l'un sur l'autre. Ce système biphasique s'est formé par séparation de phase en cours de réaction due à une hausse des masses molaires du système et à la baisse de l'entropie de mélange. Les échantillons s'opacifient en cours de réaction ce qui atteste d'une structuration devenant supérieure aux longueurs d'ondes du visible avant la gélification qui fixe alors la morphologie. Cette hypothèse est confirmée par les images MEB (Figure 76) montrant des nodules sphériques de diamètre atteignant environ 1 micron.

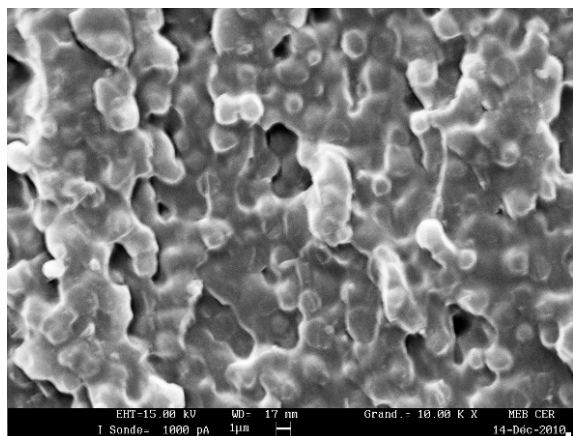


Figure 76 : Cliché MEB du faciès de rupture de l'échantillon DER 332 + MXDA / Jeffamine D2000 (24 % mass. / 76 % mass.) après traction à 1 mm/min

Les résultats des essais de traction réalisés sur les différentes concentrations sont regroupés dans le Tableau 32.

MXDA	Jeffamine D2000	E (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
100 % (100%)*	0 % (0%)*	3300 +/- 100	90 +/- 1	6,1 +/- 0,7
93,5% (50%)	6,5% (50%)	2620 +/- 40	57 +/- 3	7 +/- 1
90 % (24%)	10 % (76%)	280 +/- 10	18 +/- 2	15 +/- 3
0 % (0%)	100 % (100%)	3,6 +/- 0.1	0,72 +/- 0,05	24 +/- 2

* proportions molaires (massiques)

Tableau 32 : Propriétés mécaniques en traction des échantillons DER 332 + MXDA + Jeffamine D2000 (éprouvette 5A, 1 mm/min)

Plus le taux en Jeffamine D2000 augmente, plus le module et la contrainte diminuent alors que l'allongement augmente. Ce résultat suit classiquement l'évolution des Tg. A 100 % de Jeffamine D2000, le module et la contrainte chute énormément car la Tg devient inférieure à la température de l'analyse.

Pour des échantillons de fortes épaisseurs, un phénomène cœur / peau peut être observé. Ainsi, le centre de l'échantillon est transparent alors qu'il est opaque en surface. Cette différence s'explique par une accélération de la réaction par effet de masse de l'exothermie à cœur. La vitesse de réaction devenant supérieure à la vitesse de séparation, la morphologie a été figée dans un état métastable sans séparation de phase. Ainsi, le cycle de cuisson joue un rôle primordial sur le système observé et ses propriétés. La forte influence de la température sur la structure est néfaste pour l'application quant à la robustesse et l'isotropie des propriétés de ces matériaux. Ainsi, cette alternative n'a pas été retenue.

1.2.4 Additifs

La rigidité des époxy therm durcissables induit une grande fragilité à l'impact et une très faible résistance à l'amorçage ou à la propagation de fissures. Ainsi, des additifs renforçants ont été solubilisés dans la résine époxy avant mélange avec le durcisseur afin d'améliorer la ténacité et la résilience de ces matériaux. Ces additifs sont des homopolymères thermoplastiques linéaires ou des copolymères blocs formant une phase dispersée au sein de la matrice (cf p.41). Ils induisent un changement plus ou moins marqué de la transparence des échantillons liée aux dimensions de cette phase. Afin de décrire l'apparence des systèmes modifiés, on parlera d'échantillons transparents, translucides, opalescents, opaques ou tachetés. Les différences sont visibles sur la Figure 77.



Figure 77 : Transparence des échantillons modifiés par une phase dispersée avec de gauche à droite : transparent, translucide, opalescent, opaque, tacheté

La ténacité considérée comme la résistance à la propagation d'une fissure est couramment mesurée à travers le facteur d'intensité de contraintes critiques K_{Ic} sur des éprouvettes pré-entaillées. Une augmentation de cette ténacité est systématiquement rencontrée pour tous les systèmes époxy modifiés par une phase dispersée. Cependant, dans le cadre de l'application, une fissure est déjà considérée comme un défaut critique pour la perméation et la fatigue induite par les cyclages de chargements/déchargements du réservoir.

Ainsi, nous nous intéresserons plus à la résistance à l'impact via la mesure de la résilience par choc Charpy sur éprouvettes non entaillées. Cet essai prend en compte l'étape d'amorçage de la fissure à partir des défauts intrinsèques du matériau mais également la phase de propagation de cette fissure. Expérimentalement, il est impossible de distinguer les deux notions. Néanmoins pour les polymères fragiles, l'amorçage reste le phénomène le plus consommateur d'énergie. En effet, la résistance à l'impact mesurée par choc Charpy est 5 à 20 fois plus élevée sans entaille. La mesure de la résilience est très sensible à la qualité de surface de l'éprouvette non entaillée. Ainsi, la face opposée à l'impact et soumise en traction est donc toujours choisie comme celle moulée dans le fond du moule en silicone afin de contrôler parfaitement sa géométrie.

Fraction massique dans la résine (pct)	Fraction massique dans le mélange total (%)			
	MXDA	Jeffamine EDR148	Versamid 140	Jeffamine D400
1	0,83	0,82	0,64	0,60
2	1,6	1,6	1,2	1,2
5	4,0	3,9	3,1	2,9
10	7,7	7,6	6,0	5,7
15	11,1	11,0	8,8	8,3
20	14,3	14,1	11,4	10,8
30	20,0	19,8	16,1	15,4

Tableau 33 : Equivalence des fractions en additifs dans la résine et dans le mélange total suivant le durcisseur

L'additif étant toujours dissout dans la résine époxy au préalable, on parlera de sa concentration en termes de nombres de « parts d'additif dans 100 parts de résine » avec l'unité « pcr ». La fraction massique réelle en additif dans la formulation complète dépend de la masse équivalente du durcisseur car les conditions stoechiométriques sont toujours respectées. Les équivalences entre la fraction en additif dans la résine et dans la formulation complète sont données dans le Tableau 33 pour tous les durcisseurs étudiés.

1.2.4.1 Polyméthylméthacrylate (PMMA)

Le PMMA est le premier additif testé car il est utilisé par la suite comme bloc miscible dans les copolymères blocs étudiés dans ce chapitre. Il est aisément solubilisable dans la DGEBA et sépare de phase ou non lors de la polymérisation suivant les durcisseurs. Les propriétés du PMMA Diakon[®] employé ont été analysées et sont présentées dans le Tableau 34. Les analyses confirment que ce PMMA est un polymère amorphe de haute masse molaire avec une faible Tg liée à une synthèse radicalaire atactique.

Méthodes d'analyse	Propriétés	Valeur mesurée
DSC	Tg	93°C
SEC (dichlorométhane)	Mn	46 kg/mol
	Mw	69 kg/mol
	Ip	1,8

Tableau 34 : Propriétés analysées du PMMA

Le PMMA obtenu sous forme de granulés, a été dissout dans la résine DER 332 à hauteur de 10 pcr (10 parts de PMMA pour cents parts de résine) dans un bécher sous agitation à 100°C. La résine modifiée est homogène (Tg=-18°C), transparente et très visqueuse.

Trois durcisseurs ont été mélangés en conditions stoechiométriques avec la résine modifiée : la MXDA, la Jeffamine EDR 148 et le Versamid 140 (Tableau 35). Seul le Versamid 140 donne un mélange initial non transparent lié à la miscibilité partielle de la résine époxy et du durcisseur polyamidoamine. Les Tg₀ des systèmes ne sont que faiblement modifiées en raison de la faible quantité de PMMA ajouté en fraction massique mais tendent vers une légère augmentation. On observe une séparation de phase pendant la réaction caractérisée par une opacité soudaine des formulations DGEBA + MXDA ou Jeffamine EDR148. Les clichés MEB confirment l'expulsion du PMMA hors de la matrice lors de la polymérisation sous forme de nodules de taille inférieure au micron (Figure 78). Bien que deux phases soient évidemment présentes, seule la Tg de la phase riche en époxy est observable en DSC.

Durcisseurs	Fraction mass. PMMA	Mélange initial		Réseau réticulé	
		Couleur	Tg ₀ (°C)	Couleur	Tg _∞ (°C)
MXDA	7,7 %	Transparent	-43	Opaque	122
Jeff. EDR148	7,6 %	Transparent	-51	Opaque	93
Versamid 140	6,0 %	Opaque	-37 / -24	Tacheté	79

Tableau 35 : Evolution des mélanges polyépoxydes modifiées par 10 pcr de PMMA

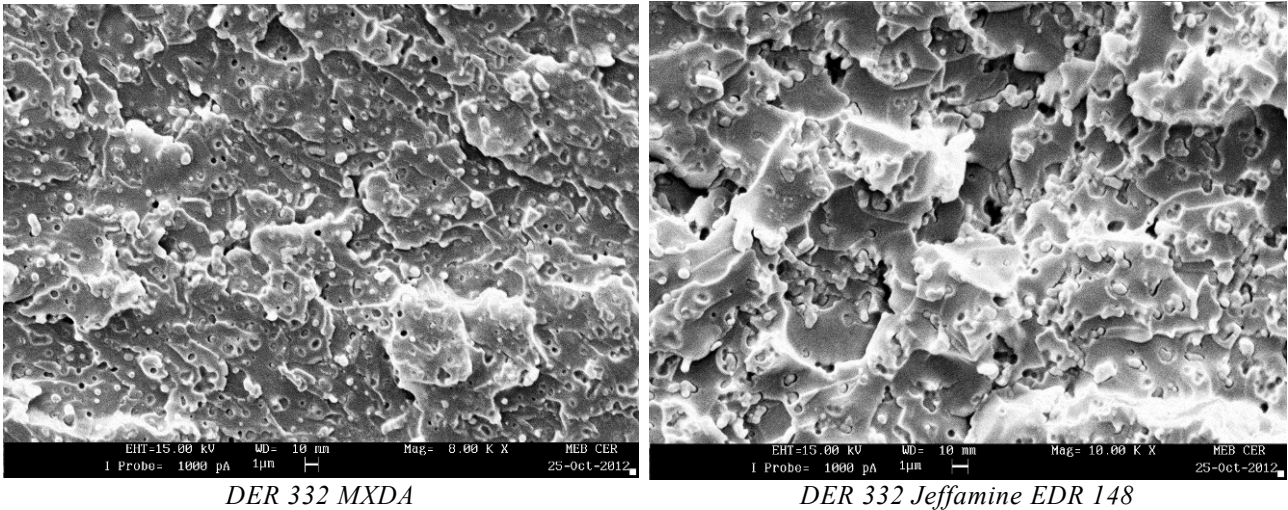


Figure 78 : Clichés MEB des polyépoxydes modifiés par 10 pcr de PMMA

Le Versamid 140 quant à lui induit des échantillons « tachetés » comme illustrés sur la Figure 77. Des nodules opaques sont visibles à l'oeil nu dans une phase continue transparente. Les clichés MEB réalisés sur le faciès de rupture après un essai de traction (1 mm/min) mettent en évidence une structure à double échelle (Figure 79). En effet, les nodules opaques de plusieurs centaines de microns sont eux-mêmes constitués de nodules de tailles variables allant jusqu'à 10 μm de diamètre. L'attaque au dichlorométhane de l'échantillon a permis de confirmer la structure établie par dissolution sélective du PMMA. Ainsi, la phase continue transparente constitue la matrice époxy-amine. En ce qui concerne la sous-structure entièrement éliminée par le dichlorométhane, l'hypothèse la plus vraisemblable consiste en des petits nodules d'époxy-amine dans une phase continue de PMMA. L'inversion de phase est à considérer dans la sous-structure en raison des phénomènes de cavitation (1) et de désadhésion (2) observées entre les macrophases. D'autres mécanismes de renforcement mécanique sont également mis en évidence comme les bandes de cisaillement entre nodules cavités (3), la rupture des nodules (4) et l'ancrage du front de fissure (5) entre deux nodules. L'ampleur du renforcement est néanmoins limitée en raison du peu de nodules impliqués liés à des dimensions bien trop élevées. La faible T_g mesurée en DSC sur ce système modifié (-6°C par rapport au non modifié) confirme qu'un défaut de stoechiométrie s'est créé lors de la séparation de phase avec un ratio époxy/amine supérieur à 1 dans la sous-structure et inférieur à 1 dans la macrostructure continue ou inversement.

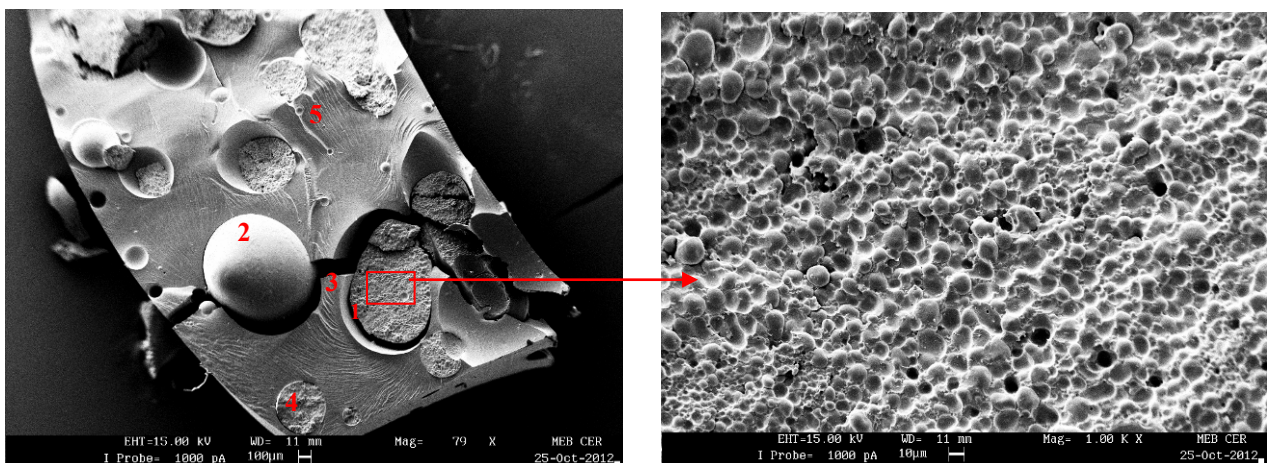


Figure 79 : Structure à double échelle observée au MEB du matériau DER 332 / Versamid 140 / PMMA 10 pcr (faciès de rupture après traction à 1 mm/min)

1.2.4.2 Polyétherimide (PEI)

Le polyétherimide communément appelé PEI, est classé comme un polymère de haute performance. C'est un thermoplastique amorphe de très haute Tg avec d'excellentes propriétés mécaniques jusqu'à plus de 200°C. Il est l'un des thermoplastiques les plus employés pour le renforcement des polyépoxydes notamment dans les composites pour l'aéronautique et l'aérospatiale. Le PEI commercial Ultem® 1000 a donc été testé afin d'améliorer la ténacité de nos formulations.

Il est obtenu sous forme de granulés transparents ambrés. Afin d'étudier ses propriétés, une plaque de PEI de 2 mm d'épaisseur a été fabriquée par thermocompression des granulés à 50 bars entre des plateaux chauffés à 250°C pendant 5 minutes. Les éprouvettes de traction et de perméation ont été poinçonnées à l'emporte pièce dans la plaque. Les propriétés chimiques, thermiques, mécaniques et barrière du PEI ont été analysées et sont récapitulées dans le Tableau 36.

Les valeurs de Tg et de densité obtenues correspondent parfaitement aux valeurs commerciales. Les masses molaires sont relativement faibles en raison d'une synthèse par polycondensation. Les mesures de perméation à l'hydrogène indiquent que le PEI est nettement plus perméable que le PEA6. En effet, le coefficient de solubilité est approximativement multiplié par 10, celui de diffusion par 2 et celui de perméation par 20. Cette nette différence peut s'expliquer par le fait que le PEI est complètement amorphe et moins hydrophile que le PEA6. En effet, le taux à saturation en eau du PEI n'est que de 1,25% (23°C, 50% RH). De même, le PEI s'avère bien plus perméable que les polyépoxydes analysés.

Méthodes d'analyse	Propriétés	Valeur mesurée
DSC	Tg	216°C
Balance de Mohr	Densité	1,27
SEC (dichlorométhane)	Mn	26 kg/mol
	Mw	47 kg/mol
	Ip	1,8
Perméation H ₂	Pe	$35 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	D	$6,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
	S	$5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$
Traction uniaxiale	E	3200 ± 100 MPa
	σ_Y	102 ± 7 MPa
	ε_Y	5,6 ± 0,4 %
	σ_R	80 ± 10 MPa
	ε_R	8 ± 1 %

Tableau 36 : Propriétés analysées du PEI utilisé comme agent renforçant

Les valeurs de module et de contraintes à l'écoulement et à rupture sont très proches des valeurs données par le fournisseur (3200, 105 et 85 MPa respectivement). Cependant, l'allongement à rupture mesuré paraît faible. Il est généralement enregistré vers les 60%. Cette différence peut s'expliquer par des amorces de rupture sur les éprouvettes. En effet, la plaque est très rigide et donc très difficile à poinçonner proprement. Il est inefficace d'essayer de chauffer la plaque pour l'assouplir car le PEI préserve son fort module jusqu'à sa Tg. Une autre explication possible à ce faible allongement est le mode de transformation du PEI par thermocompression. Ce procédé fortement cisailant a pu provoquer une anisotropie dans l'orientation des chaînes macromoléculaires.

Les granulés de PEI (seulement solubles dans les hydrocarbures halogénés) sont dissous dans le dichlorométhane sous agitation à 35°C en moins d'1 heure. Le mélange est maintenu dans un bécher fermé afin d'éviter l'évaporation du solvant ($T_{éb} = 40^{\circ}\text{C}$). Quand la solution est de couleur ambrée et transparente, la résine DER 332 est rajoutée au mélange dans les proportions désirées (1, 2, 5 et 10 pcr). Une fois le mélange homogénéisé, le solvant est éliminé au Rotavap[®] dans un bain marie à 70°C. Aucune évolution n'est constatée sur la Tg de la résine car le PEI n'est miscible qu'au-delà de l'UCST (upper critical solution temperature). Cette UCST varie entre 40 et 50°C suivant la proportion en PEI.

La fabrication des éprouvettes à base de résine modifiée avec les différents durcisseurs s'avère difficile en raison de la haute viscosité des systèmes. En effet, les durcisseurs diminuent la miscibilité du PEI et augmente l'UCST des mélanges. Or, en dessous de cet UCST, les mélanges se présentent sous la forme d'un gel physique opaque. Ce gel ne permet pas de faire fluer la formulation aux faibles températures. Ainsi, l'homogénéité du mélange et la qualité des éprouvettes peuvent être mis en doute. Les essais ont donc été limités à des faibles taux d'incorporation. Contrairement aux formulations modifiées par le PEI rapportées dans la littérature, les notres sont trop réactives pour pouvoir élever la température afin de passer au dessus de l'UCST sans fortement activer la réaction. L'analyse rhéocinétique de ces systèmes modifiés est détaillée au prochain chapitre.

Les formulations réticulées DER 332 + MXDA et Jeffamine EDR148 modifiées à 1 pcr deviennent translucides et ne possèdent qu'une seule Tg identifiable (Tableau 37). Le faible taux d'introduction en PEI ne modifie quasiment pas la Tg_{∞} des deux systèmes.

Durcisseur	PEI	Apparence initiale	Tg_{∞} (°C)	Apparence finale
MXDA	1 pcr	Gel opalescent	124	Translucide
Jeffamine EDR 148	1 pcr	Gel opalescent	91	Translucide
Jeffamine D400	5 pcr	Gel opaque	42 / 34+212	Sédimenté
	10 pcr	Gel opaque	44 / 41+209	Sédimenté

Tableau 37 : Apparence et Tg des systèmes époxy à base de DGEBA modifiés par le PEI

Le gel opaque formé lors du mélange avec la Jeffamine D400 est moins visqueux que pour les autres systèmes et permet d'augmenter la proportion en PEI introduit. Cependant, un phénomène particulier se produit lors de la fabrication des éprouvettes avec cette formulation. En effet, au fur et à mesure de la cuisson, une fraction de la phase riche en époxy migre hors du gel sous forme d'un liquide transparent. Cette ségrégation à grande échelle a été photographiée sur la Figure 80 une fois réticulée. Aucun changement des conditions de cuisson n'a semblé stabiliser suffisamment la dispersion pour prévenir cette migration. De toute évidence, ce phénomène n'apparaît que pour cette formulation en raison de sa faible réactivité et ne saurait être évité même par rotomoulage car le cisaillement induit est bien trop faible. Un échantillon a été prélevé dans chaque zone afin d'étudier les Tg par DSC. La zone transparente ne contient qu'une seule Tg correspondant à l'époxy-amine alors que la zone opaque en contient deux : la phase riche en époxy-amine et la phase riche en PEI. La frontière très marquée entre les deux zones laisse à penser que des interactions de faibles énergies se produisent entre le précurseur et le PEI mais sont limitées à une faible proportion. Toutes les Tg mesurées s'avèrent plus faibles que pour les systèmes non modifiés. L'hypothèse la plus vraisemblable est que la migration provoque un défaut de stoechiométrie entre l'époxy et l'amine dans les deux phases.

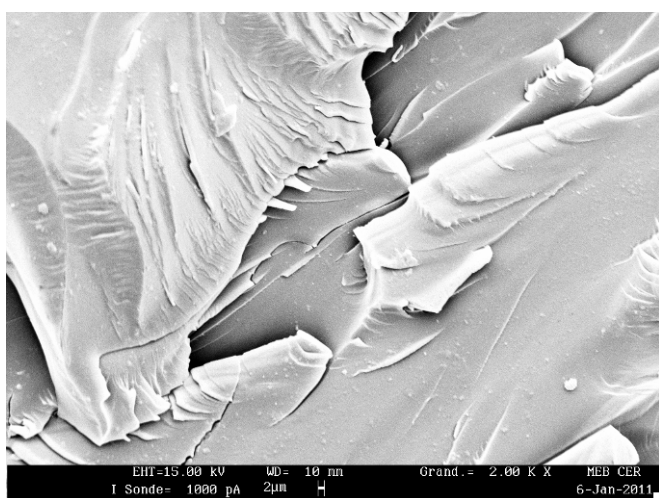


Figure 80 : Migration observée lors de la réticulation du système DER 332 Jeffamine D400 modifié par 5 pcr de PEI

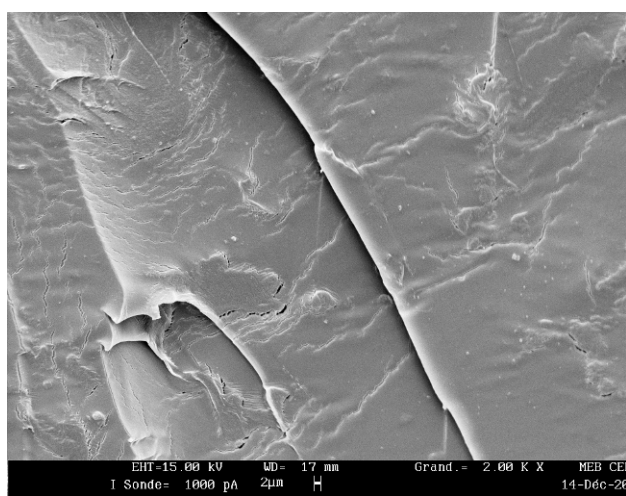
Le Tableau 38 résume les propriétés mécaniques en traction uniaxiale et la résilience (R_s) en choc Charpy sur éprouvettes non entaillées. Une diminution du module et de la contrainte d'élasticité σ_Y est notée avec l'ajout du thermoplastique. Cette baisse de σ_Y inversement proportionnelle à K_{Ic} peut induire une augmentation de la ténacité [KIN 80][HUA 92]. Néanmoins, à 1 pcr de PEI aucun effet n'est noté sur la résilience. De plus, les faciès de rupture sont quasiment identiques aux systèmes non modifiés DER 332 MXDA ou Jeffamine EDR 148 (Figure 81). En ce qui concerne le système DER 332 Jeffamine D400 induisant une ségrégation par migration de la phase riche en époxy, la résilience augmente nettement. Le faciès de rupture montre d'ailleurs une augmentation de la rugosité dans la zone riche en PEI.

Durcisseur	PEI	E (GPa)	σ_Y (MPa)	R_s (J/cm ²)
MXDA	0	3,3 ± 0,1	90 ± 1	0,82
	1 pcr	3,1 ± 0,1	83 ± 3	0,86
Jeffamine EDR 148	0	2,9 ± 0,1	74 ± 1	1,18
	1 pcr	2,7 ± 0,1	62 ± 1	1,16
Jeffamine D400	0	3,2 ± 0,1	66 ± 1	1,33
	5 pcr	2,9 ± 0,1	41 ± 3	1,48
	10 pcr	3,0 ± 0,1	47 ± 3	1,45

Tableau 38 : Propriétés mécaniques des formulations époxy modifiées par le PEI



DER 332 MXDA + 1 pcr de PEI



DER 332 Jeffamine EDR 148 + 1 pcr de PEI

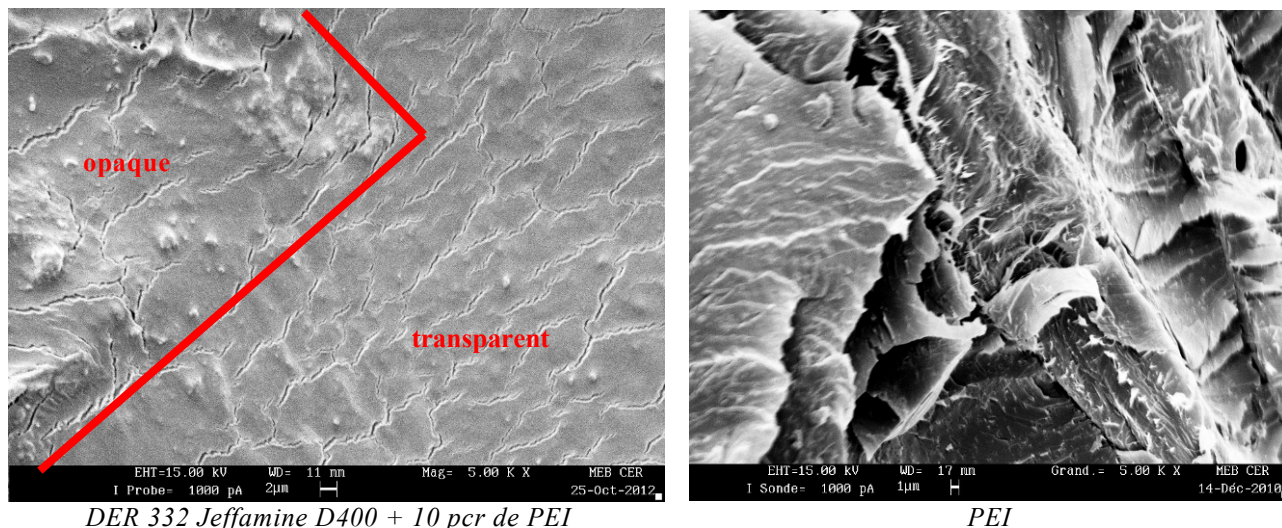


Figure 81 : Faciès de rupture du PEI et des polyépoxydes modifiés par le PEI (traction à 1 mm/min)

Les polyépoxydes ont été modifiés par des thermoplastiques tels que le PMMA et le PEI afin d'augmenter leur ténacité. Si le PMMA est parfaitement miscible dans les systèmes initiaux étudiés, le PEI quant à lui provoque un phénomène d'UCST limitant son taux d'incorporation. Le PMMA sépare de phase pendant la réaction de polycondensation ce qui induit des morphologies nodulaires micrométriques avec la mise en évidence d'une sous-structure plus complexe. A faible concentration en PEI, aucune séparation de phase a été observée dans les systèmes DGEBA + MXDA ou Jeffamine EDR148. Cependant, pour le système peu réactif DER 332 Jeffamine D400, la phase riche époxy suinte hors du gel initial ce qui se traduit par une ségrégation à grande échelle. Bien que la présence d'une phase dispersée induit des mécanismes de renforcement de la ténacité des époxy, la haute Tg de ces thermoplastiques ne permet pas une contribution majeure sur la résistance à l'impact.

1.2.4.3 Copolymères blocs

Les copolymères blocs utilisés comme agent renforçant dans les époxy possèdent au moins un bloc non miscible et un bloc miscible avec l'époxy. Le bloc non miscible permet de créer une phase dispersée de faible rigidité assurant le gain en ténacité et à l'impact. Le bloc miscible quant à lui permet la dispersion du bloc non miscible à échelle nanométrique et une bonne adhésion entre les deux phases. Ce bloc miscible possède une Tg élevée pour ne pas trop influencer sur les propriétés thermomécaniques de la matrice époxy.

Les copolymères testés dans nos formulations sont les triblocs Nanostrength® d'Arkema appelés SBM et MAM spécialement dédiés au renforcement des époxy. Les copolymères SBM sont constitués d'un bloc polystyrène (PS), polybutadiène (PB), puis PMMA. Les MAM contiennent quant à eux un bloc polybutylacrylate (PbA) au milieu de 2 blocs PMMA. Le SBM est synthétisé par polymérisation anionique vivante alors que le MAM est produit par polymérisation radicalaire contrôlée. La synthèse par voie anionique dans un solvant non polaire induit un bloc PMMA avec plus de 75% de triades syndiotactiques. Cette caractéristique structurale induit une hausse de la Tg du bloc PMMA par rapport à un PMMA standard synthétisé par voie radicalaire. Pour les deux copolymères, le bloc PMMA est celui qui doit rester miscible dans la matrice époxy afin de compatibiliser la phase dispersée et la matrice. Les résistances à l'impact et à la fissuration quant à elles sont apportées par le bloc élastomérique : PB dans le

SBM avec une Tg vers -90°C et le PbA dans le MAM vers -40°C. Les Tg des copolymères sont récapitulées dans le Tableau 39.

Bloc	PS	PB	PbA	PMMA (SBM / MAM)
Tg	100°C	-90°C	-40°C	130°C / 100°C

Tableau 39 : Tg de chaque bloc des copolymères

Deux copolymères SBM ont été testés : SBM A123 et SBM E21. Pour les copolymères MAM, trois ont été comparés : M225, M52N et M52N. Les copolymères MAM terminant par N, ont leur bloc PMMA modifié afin d'améliorer leur miscibilité dans la matrice époxy-amine. Le bloc miscible est alors formé par copolymérisation du MMA (méthylméthacrylate) et du DMA (N,N' diméthylacrylamide) ce qui augmente sa polarité et prévient la séparation de phase du bloc avec la réaction. La proportion en DMA est plus élevée dans le M22N que dans le M52N.

1.2.4.3.1 Etude de la morphologie

Les copolymères fournis sous forme de poudre, sont dissous dans la résine époxy DER 332 sous agitation dans un bécher à 150°C jusqu'à l'obtention d'une solution homogène et transparente. Les concentrations vont de 5 à 30 pcr suivant les copolymères. A fortes concentrations, les temps de solubilisation sont de l'ordre de 2 heures pour les SBM et moins d'1/2 heure pour les MAM.

Les résines modifiées sont toutes transparentes et visqueuses à température ambiante. La nanostructure formée dans la résine par les copolymères est stable dans le temps et retarde la cristallisation de la DGEBA sans la compromettre.

Les mélanges des résines modifiées avec les durcisseurs en conditions stoechiométriques sont transparents sauf pour le Versamid 140 immiscible dans la résine époxy. La miscibilité du bloc PMMA dans la matrice est assurée à l'état initial quelque soit le taux d'incorporation des additifs. Ce phénomène avait déjà été constaté lors de l'ajout du PMMA Diakon®.

La réticulation des mélanges modifiés tend à provoquer une opacification des échantillons plus ou moins marquée. Le Tableau 40 classe les différentes formulations selon leur apparence en fin de réaction en fonction du durcisseur et du copolymère employé.

Copolymère		MXDA	Jeffamine EDR 148	Jeffamine D400	Versamid 140
Ø		Trp	Trp	Trp	Trp
SBM	A123	Opl	Opl	NR	Opl
	E21	Opl	Opl	Opl	Tac
MAM	M225	Opq	Opq	NR	Tac
	M52N	Trl	Opl	Trl	Opq
	M22N	Trl	Trl	Trl	Tac

Trp : transparent, Trl : translucide, Opl : opalescent, Opq : opaque, Tac : tacheté, NR : non réalisé

Tableau 40 : Apparence des formulations époxys modifiées par des copolymères triblocs SBM et MAM suivant le durcisseur employé avec la DGEBA

Il s'avère que pour les échantillons dits « opalescents », l'opacité tend à augmenter avec la quantité en copolymère introduite. Dans le cas des échantillons dits « translucides », le taux d'incorporation du copolymère influe peu sur la transparence.

A la lecture du Tableau 40, le copolymère M22N est celui qui induit le moins de perte de la transparence des échantillons. Comme il est le copolymère au bloc PMMA le plus polaire par augmentation du taux en DMA, il est donc logiquement le plus miscible dans la matrice. En effet, lors de la réaction chimique, la polarité du système augmente par la synthèse de fonctions hydroxyles lors du mécanisme de polymérisation. Plus la fraction en DMA est élevée (M22N > M52N > M225), plus l'échantillon est transparent. Ainsi, la présence des segments DMA prévient bien la séparation de phase du bloc PMMA et donc une macroséparation totale du copolymère hors de la matrice époxy-amine.

La Jeffamine D400 est le durcisseur permettant d'obtenir les échantillons les plus transparents. Ce phénomène peut être expliqué par la masse entre nœuds élevée de ce durcisseur par rapport aux autres. En effet, à conversion identique, il forme un réseau moins dense et moins polaire ce qui limite la perte entropique et donc la probabilité d'une séparation de phase avant le gel.

Le Versamid 140 est le seul durcisseur induisant des échantillons tachetés. La formation d'une macrostructure aux dimensions visibles à l'œil nu avait déjà été mise en évidence lors de l'ajout du PMMA seul. Cette macrostructure formée d'une phase opalescente et de l'autre transparente est co-continue. Ce phénomène provient d'une démixion spinodale probablement attribuable à la forte viscosité du durcisseur [WIL 97].

Lors d'analyses AFM sur quelques échantillons opalescents ou translucides, on observe deux structures distinctes. La 1^{ère} structure observée est celle présentée sur la Figure 82 rencontrée sur les échantillons opalescents. Cette structure filamentaire présente un facteur de forme élevé. Dans sa dimension la plus élevée, la phase dispersée atteint plusieurs microns ce qui explique son opalescence dans le visible. La 2^{nde} structure identifiée sur les échantillons translucides se présente sous forme de micelles sphériques de diamètre toujours inférieur à 100 nm (Figure 83).

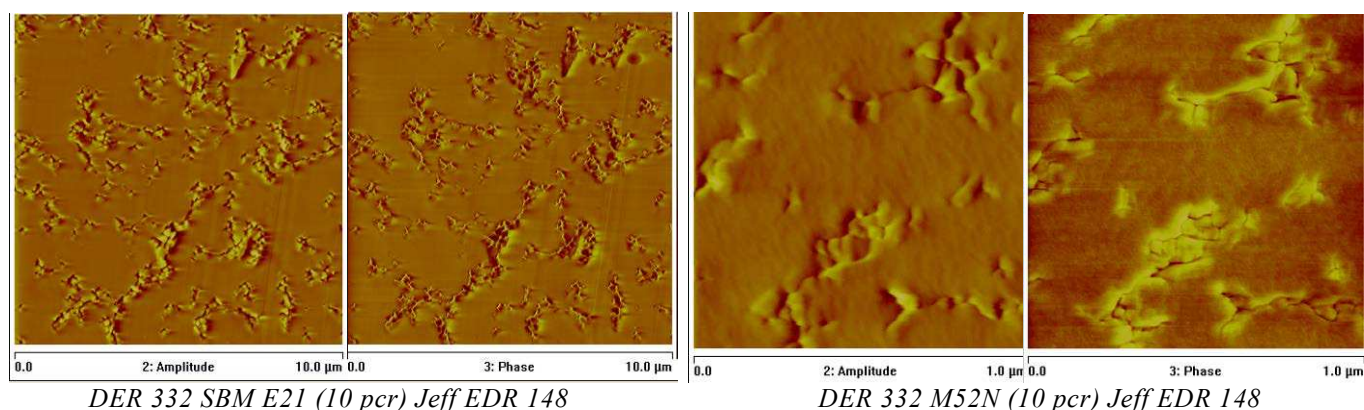


Figure 82 : Structures d'échantillons opalescents par AFM

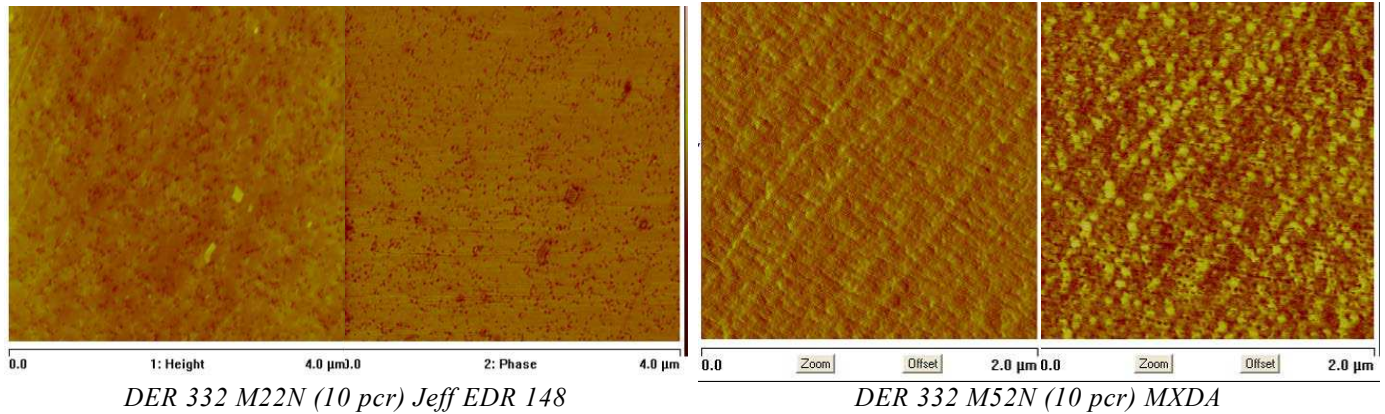


Figure 83 : Structures d'échantillons translucides par AFM

Un facteur de forme élevé tend à fournir les meilleures augmentations de ténacité par augmentation de la surface d'interaction entre la matrice et la phase dispersée. Cependant, c'est un facteur bloquant sur la perméation. En effet, un grand facteur de forme peut provoquer un phénomène de percolation à faible taux et engendrer des chemins préférentiels de diffusion du gaz dans la matière. Ce phénomène a pu être mis en évidence sur des clichés MET sur la formulation DER 332 Jeffamine D400 modifié par le SBM E21 engendrant la 1^{ère} structure à facteur de forme élevé (Figure 84). Grâce aux vapeurs de tétraoxyde d'osmium, utilisé comme agent contrastant, le PB apparaît en noir, le PS en gris alors que le PMMA est indistinguable de la matrice en clair.

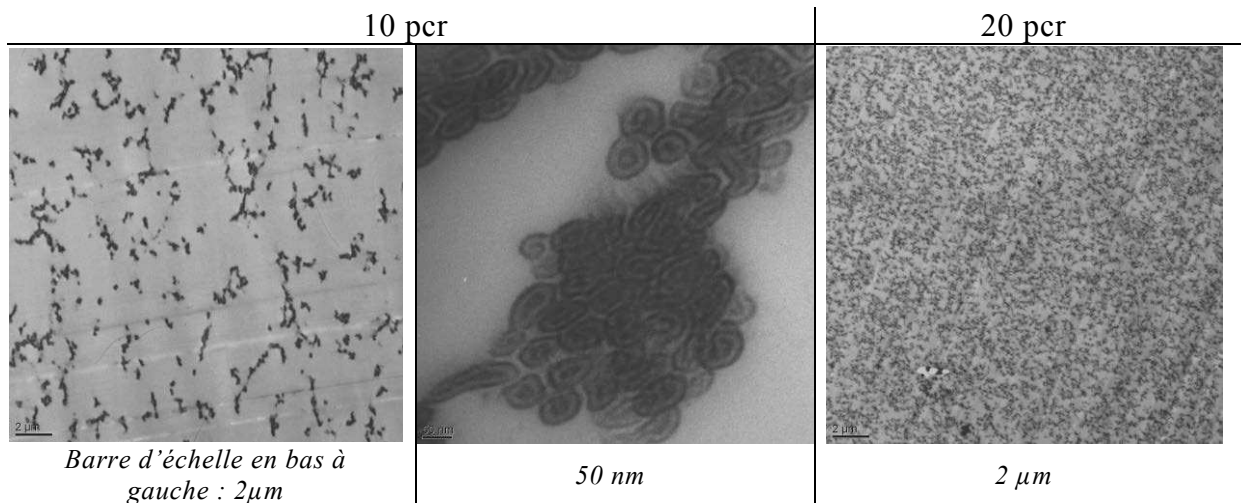


Figure 84 : Clichés MET de la formulation DER 332 Jeffamine D400 modifiée par le copolymère SBM E21 (10 et 20 pcr)

Une structure à double échelle est observée sur les images MET (Figure 84). A faible échelle, elle est constituée de vésicules nanométriques à double paroi au contact les unes des autres. Lors de la polymérisation, le bloc PMMA macrosépare de la matrice époxy amine et se concentre formant ainsi ces grappes de vésicules. La structure envisagée est représentée sur la Figure 85.

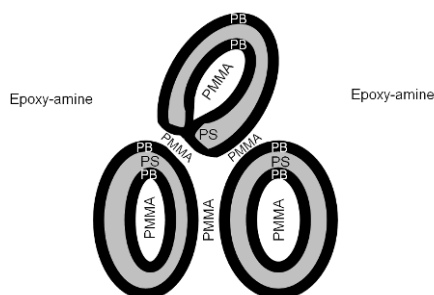


Figure 85 : Schéma représentatif de la structure du système DER332 Jeffamine D400 SBME21

D'après les clichés MET (Figure 84), entre 10 et 20 pcr de SBM E21, le seuil de percolation a été atteint. Ainsi à 20 pcr, une molécule de gaz est susceptible de traverser le matériau en n'ayant pas diffusé à travers la matrice époxy-amine. Ces chemins préférentiels dans le copolymère à diffusion élevée pour l'hydrogène sont à proscrire pour limiter la perméation du matériau.

Afin d'évaluer l'influence de cette morphologie sur la perméation à l'hydrogène, des analyses ont été réalisées sur deux formulations induisant cette structure à facteur de forme élevé : DER 332 Jeffamine D400 et Jeffamine EDR148 modifié par le copolymère SBM E21. Les résultats sont donnés dans le Tableau 41.

Jeffamine	SBM E21 (pcr / %mass.)	P ($\times 10^{-16}$ mol.m ⁻¹ .Pa ⁻¹ .s ⁻¹)	S ($\times 10^{-5}$ mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹)	D ($\times 10^{-11}$ m ² .s ⁻¹)
D400	0 pcr / 0 %	6,9	1,3	5,3
	10 pcr / 5,7 %	9,0	1,3	6,7
	20 pcr / 10,8 %	21	2,2	9,7
EDR148	10 pcr / 7,6 %	9,0	1,8	4,9
	20 pcr / 14,1 %	23	2,7	8,5

Tableau 41 : Perméation des époxyes (DER 332 + Jeffamine) modifiés par le copolymère tribloc SBM E21

Pour les deux réseaux, une augmentation très importante de la perméation P est observée avec le taux d'incorporation du SBM car le copolymère possède une perméation bien plus élevée que la matrice. En effet, le copolymère est composé de trois polymères linéaires amorphes et hydrophobes dont un bloc à l'état élastomère ($T_{gPB} = -90^\circ\text{C}$). L'augmentation de la perméation avec le copolymère provient de l'augmentation combinée des coefficients de solubilité et de diffusion.

Au même taux de SBM, la diffusion D dans le réseau à base de D400 est toujours plus élevée que dans le réseau à base d'EDR148. Ce phénomène est d'autant plus marqué si l'on regarde les réelles fractions massiques de copolymère introduit dans les deux réseaux DGEBA-Jeffamine. La plus grande diffusion dans le réseau D400 est attribuable à sa plus grande masse entre nœuds et à la flexibilité des fonctions éther en plus grand nombre dans ce réseau.

En ce qui concerne la solubilité S, à 10 pcr comme à 20 pcr, elle est plus faible dans le réseau à base de D400 que dans celui à base d'EDR148. Cela peut provenir de la différence de fraction massique en copolymère introduit. En effet, la masse équivalente du D400 étant plus élevée que l'EDR 148 à fonctionnalité identique, la part en durcisseur par rapport à la résine époxy est donc plus élevée pour respecter la stoechiométrie. Cela induit qu'à 10 pcr de SBM dans la DGEBA, la fraction massique de SBM dans le mélange DGEBA + Jeffamine est respectivement de 5,7% pour la D400 et de 7,6% avec l'EDR148.

Sur des structures micellaires comme la formulation DER 332 MXDA modifiée avec le copolymère M22N, on remarque sur les clichés MET (Figure 86) qu'une concentration plus importante en copolymère ne modifie pas les dimensions des micelles mais ne fait qu'augmenter leur densité de présence. Ainsi, pour les trois concentrations en M22N (5, 10 et 20 pcr), les micelles ont toutes un diamètre d'environ 20 nm. La conservation des dimensions des micelles explique pourquoi la transparence des échantillons n'est pas affectée par la quantité de copolymère introduite. Ces micelles sont suffisamment dispersées pour supposer que le bloc PMMA est bien resté miscible jusqu'au gel. La morphologie supposée est représentée sur la Figure 87.

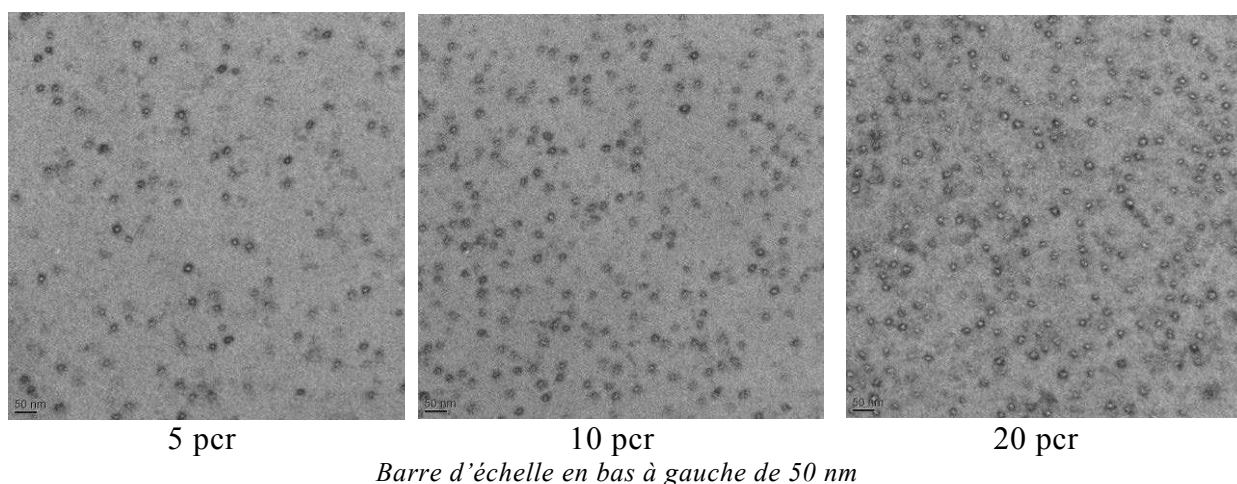


Figure 86 : Clichés MET du système DER 332 MXDA suivant le taux en copolymère MAM M22N

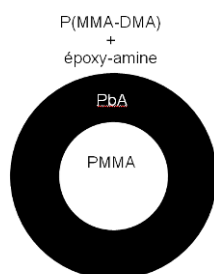


Figure 87 : Schéma représentatif de la structure du matériau DER 332 MXDA MAM M22N

Bien que l'analyse n'ait pas été faite, on peut aisément supposer que le MAM est nettement moins perméable que le SBM. En effet, le polybutylacrylate (A) et le polyméthylméthacrylate (M) sont plus polaires et possèdent respectivement une T_g supérieure au polybutadiène (B) et au polystyrène (S)(Tableau 39).

1.2.4.3.2 Caractérisation des propriétés thermiques et mécaniques

Des essais mécaniques (traction, Charpy) ont été réalisés sur les échantillons modifiés et sont présentés sur le Tableau 42 avec les $T_{g\infty}$ de chaque système (DSC). Les $T_{g\infty}$ sont majoritairement plus faibles lors de l'ajout du copolymère dans les formulations DER 332 MXDA ou Jeffamine EDR 148. Ce phénomène peut être attribué à un défaut de stoechiométrie lié à la séparation de phase plus ou moins partielle du bloc PMMA. Inversement pour la Jeffamine D400, la $T_{g\infty}$ tend à augmenter par la loi des mélanges avec une T_g du bloc PMMA nettement supérieure à la matrice. L'augmentation de la T_g constatée sur les formulations à base de Versamid 140 s'explique principalement par une compatibilisation des deux précurseurs et sera détaillée au chapitre suivant.

Une diminution du module et de la contrainte d'élasticité associée à une augmentation de la résilience est observée avec le copolymère introduit (Tableau 42). Ce phénomène lié à la fraction volumique en bloc souple diminue la contrainte perçue en fond de fissure et favorise l'endommagement plastique. L'augmentation de la résilience est plus marquée pour les réseaux préalablement ductiles (DER 332 + Jeffamine). Quelques exemples de modifications des courbes de traction ($\sigma=f(\epsilon)$) avec l'ajout de copolymère sont donnés sur la Figure 88. Elles mettent en évidence que les phénomènes d'endommagement plastiques apparaissent à plus faible allongement et à plus faible contrainte. De plus, une augmentation de l'allongement à rupture est souvent constatée.

Durcisseur	Copolymère	Taux (pcr)	E (GPa)	σ_Y (Mpa)	Tg_{∞} ($^{\circ}C$)	Rs (J/cm ²)
MXDA	0	0	3,34	90	126	0,82
	M22N	10	3,18	78	124	1,15
		20	2,96	68	123	1,18
	M52N	10	2,98	79	120	1,16
	M225	5	2,78	61	124	0,83
	A123	5	2,78	73	115	0,92
	E21	10	3,02	66	120	1,01
Jeffamine EDR 148	0	0	2,88	74	90	1,18
	M52N	5	2,68	68	91	1,84
		10	2,28	56	88	1,97
	M225	5	2,32	61	78	1,51
		10	2,6	58	85	1,49
	A123	10	2,72	65	79	2,09
E21	10	2,66	67	80	2,13	
Versamid 140	0	0	2,66	58	85	0,40
	M22N	5	2,64	43	94	0,38
		10	2,74	37	95	0,32
	A123	5	2,14	45	94	0,50
E21	5	2,58	42	96	0,53	
Jeffamine D400	0	0	3,24	58	45	1,33
	E21	10	3,00	52	47	2,14
		20	2,86	51	42	2,21
	M22N	5	3,06	66	48	1,76
		10	2,98	58	44	1,89
	M52N	10	3,14	56	48	2,03

Tableau 42 : Propriétés thermo-mécaniques des systèmes époxy DER 332 – amine modifiés par les copolymères blocs SBM et MAM

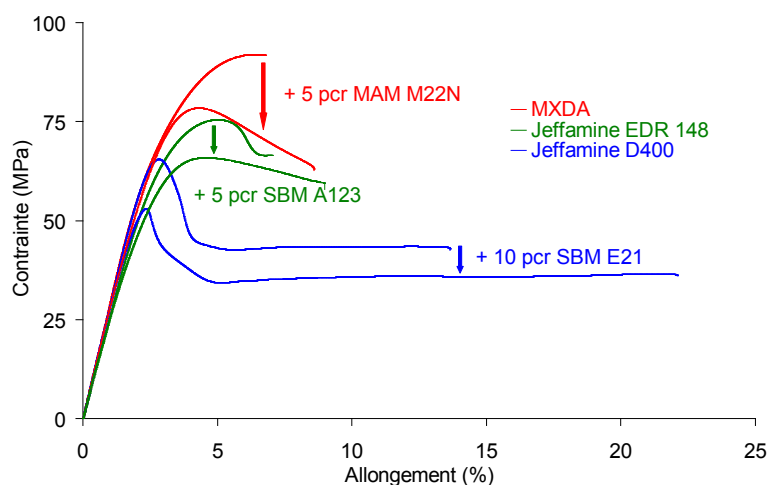


Figure 88 : Influence de l'ajout d'un copolymère bloc sur les courbes de traction des polyépoxydes

L'observation des faciès de rupture au MEB après les essais de traction (Figure 89) atteste d'une déflexion très importante du trajet de la fissure par rapport aux échantillons non modifiés.

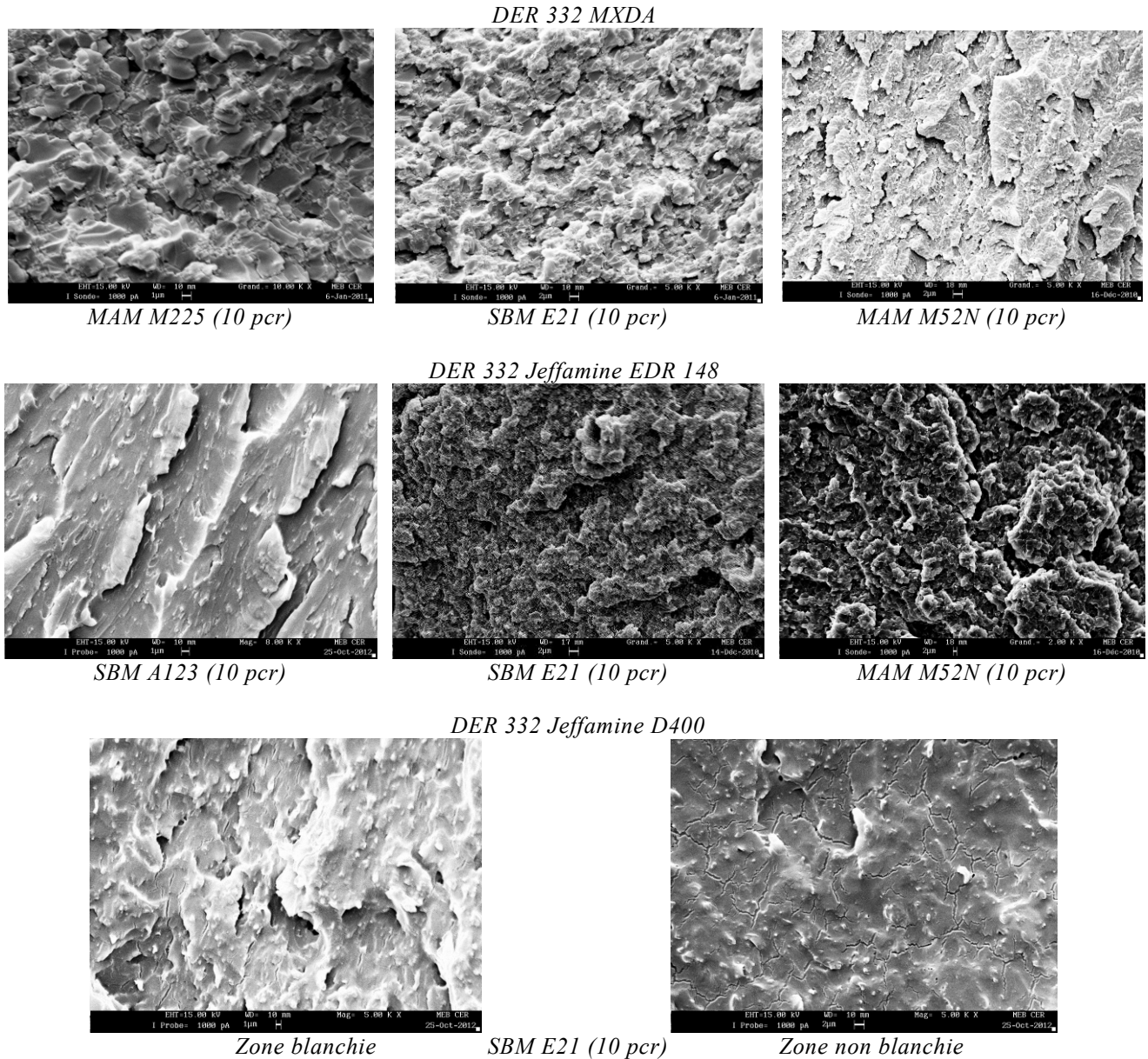


Figure 89 : Faciès de rupture des époxy modifiés par les copolymères triblocs SBM ou MAM observés au MEB après essai de traction (1 mm/min)

Les matériaux DER332 + Jeffamine (D400 et EDR 148) modifiées par les copolymères bloc SBM (E21 et A123) présentent un comportement particulier non identifié sur les autres formulations. Pour ces formulations, le matériau blanchit sous contrainte à faible vitesse de sollicitation en traction à 1 mm/min comme à haute vitesse sous choc Charpy à 3 m/s (Figure 90). Ce phénomène s'observe dès 5 pcr d'introduction du copolymère seulement dans les zones soumises en traction. Il s'explique par l'apparition d'objets ou de vides aux dimensions supérieures aux longueurs d'onde du visible dont l'indice optique diffère de la matrice. Une interprétation fait appel à une déformation de la nanostructure du copolymère jusqu'à ce que ses dimensions deviennent visibles. Cette hypothèse est probable car le SBM induit une nanostructure avec un facteur de forme élevé avec des dimensions initiales déjà proches du visible. La seconde hypothèse consisterait en un phénomène de cavitation. La croissance stabilisée de ces cavitations tend à démultiplier l'énergie de surface consommée et explique les fortes augmentations de résilience constatées sur ces formulations modifiées.



Figure 90 : Blanchiment sous contrainte des éprouvettes DER 332 + Jeffamine modifiés par le copolymère SBM (gauche) traction, (droite) choc Charpy



L'ajout des copolymères SBM et MAM dans les formulations polyépoxydes provoquent une structuration nanométrique grâce à la miscibilité initiale du bloc PMMA dans la matrice. Selon les affinités entre le réseau en formation et le bloc PMMA, cette miscibilité peut perdurer jusqu'au gel figeant la nanostructure ou s'avérer insuffisante en raison de l'augmentation de la masse molaire et de la densité de réticulation. Dans ce cas, la séparation de phase du bloc PMMA provoque la macroséparation de phase du copolymère hors de la matrice induisant une structuration à double échelle. Ce phénomène peut être évité par augmentation de la polarité du bloc miscible. Indépendamment de la structure, une diminution du module, de la contrainte élastique et une augmentation de la résilience et de la surface de rupture sont toujours observées avec l'ajout du copolymère même en faible proportion. Les copolymères favorisent l'endommagement plastique du matériau avec notamment un phénomène de cavitation observé par le blanchiment des éprouvettes.

1.2.5 Bilan sur la formulation des polyépoxydes

Cette étude sur la formulation des polyépoxydes a mis en évidence les relations entre les structures chimiques des précurseurs et les propriétés techniques du matériau en termes de performances thermiques, mécaniques et barrière au gaz. De même, les différentes morphologies induites par la présence d'additifs afin de renforcer les époxy ont montré un rôle prépondérant positif sur la ténacité et négatif sur la perméation à l'hydrogène.

L'analyse croisée des structures, des morphologies et des propriétés a permis de déterminer le profil du matériau idéal pour l'application. Ainsi, pour le choix de la résine époxy, les structures trop fragiles telles les époxy novolaques ou trop longues comme les aliphatiques à T_g négatives sont d'ores et déjà à éliminer. En ce qui concerne les durcisseurs, une fonctionnalité élevée ou des ramifications alkyles sont aussi à proscrire. En effet, ces structures induisent un mauvais compromis entre la T_g et l'allongement à rupture. Afin de réduire la perméation à l'hydrogène, des fonctions polaires ainsi que des faibles masses molaires entre nœuds sont à privilégier, les ramifications alkyles augmentant le volume libre et la solubilité, sont quant à elle à éviter. L'ajout de polymères renforçants sous forme de thermoplastiques ou de copolymères blocs augmente la ténacité et la résistance à l'impact des matériaux formulés. La morphologie observée sur ces systèmes modifiés dépend des interactions entre l'additif et la matrice. Une structure micellaire est à privilégier afin de limiter un effet de percolation du copolymère dans la matrice. Cette structure moins perméable que des structures à un plus haut facteur de forme est translucide si elle est nanométrique. De plus, la translucidité du matériau constitue un avantage certain afin de contrôler sans destruction la qualité des pièces rotomoulées.

2 Suivi rhéocinétique des transformations des systèmes réactifs

Lors de leur synthèse, le PEA6 et les époxyss subissent des transformations chimiques, structurales ou morphologiques telles que la polymérisation, la cristallisation, la gélification ou la séparation de phase. Les fenêtres de processabilité par rotomoulage sont limitées par l'évolution de l'écoulement liée à ces transformations. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier *ex situ* les cinétiques de ces transformations puis de les corréler aux évolutions rhéologiques.

Dans la même démarche qu'au chapitre précédent, la synthèse du PEA6 a été comparée à celle du PA6 dans les mêmes conditions expérimentales. La polymérisation et la cristallisation sont convoluées et exothermiques. Cependant, les enthalpies impliquées sont suffisamment faibles pour être maîtrisées par la rotomouleuse. Ainsi, l'étude rhéocinétique de ces thermoplastiques est réalisée en isotherme.

En ce qui concerne les époxyss formulés, leur forte enthalpie de polymérisation ne peut être négligée. Ainsi, les analyses *ex situ* ont été réalisées en mode dynamique suivant des rampes thermiques linéaires afin de simuler une augmentation de la température de la matière. L'étude rhéocinétique a porté sur diverses formulations en faisant varier les précurseurs et les additifs pour identifier les relations structure - processabilité.

2.1 Caractérisation rhéocinétique isotherme du polyesteramide 6

Le PEA6 est synthétisé par polymérisation anionique du mélange caprolactame (CLA) – caprolactone (CLO) dont le mécanisme réactionnel est décrit dans l'état de l'art. La polymérisation se produit à une température inférieure à la température de fusion du polymère induisant une cristallisation simultanée. La processabilité de cette formulation par rotomoulage réactif est dictée par les vitesses de polymérisation et de cristallisation elles-mêmes fonctions des conditions opératoires définies.

Les deux critères primordiaux pour le procédé de rotomoulage réactif du PEA6 sont :

- la qualité des transformations (polymérisation, mise en forme et cristallisation) assurant les propriétés du liner,
- l'optimisation de ces transformations afin de limiter le coût et la durée du procédé.

Ainsi, il est primordial d'identifier les paramètres opératoires critiques et de pouvoir quantifier leur influence sur les transformations afin de déterminer les conditions de transformation optimales. Dans cet objectif, un suivi cinétique puis rhéologique est réalisé en conditions opératoires variables avec une analyse des propriétés physico-chimiques du polymère en formation lors d'une isotherme.

2.1.1 Suivi cinétique de la polymérisation et de la cristallisation du PEA6

2.1.1.1 Démarche expérimentale

Afin de réaliser le suivi cinétique, le système réactif est dosé dans une doseuse Bronk® NCU30 puis injecté en moins de 10 secondes dans 10 tubes à essais plongés dans un bain d'huile préchauffé à la température de réaction. Chaque tube à essai est prélevé à un temps donné de la polymérisation et plongé dans un bain d'eau glacée (rampe $\sim -50^\circ\text{C}/\text{min}$) afin de stopper la polymérisation et de limiter la cristallisation du polymère. Un thermocouple est placé dans un des tubes afin de suivre la température de la matière en temps réel. Ce tube à essai est le premier rempli et le dernier retiré afin de suivre l'intégralité de l'évolution thermique. Les analyses physico-chimiques sont toujours réalisées sur la partie basse de chaque tube à essai. En effet, le fond du tube est plus homogène en température et n'est pas au contact de l'air.

La polymérisation anionique est une réaction sensible à l'humidité et à l'oxygène. De plus, l'étape d'amorçage est la plus lente et donc celle qui contrôle la vitesse de réaction. Il est alors très important de pouvoir reproduire l'injection ex situ dans les mêmes conditions que lors du procédé réel de rotomoulage. Ainsi, toutes les étapes précédant l'injection sont parfaitement similaires au procédé.

Les différents paramètres opératoires étudiés lors des suivis cinétiques sont la température de polymérisation, la masse de matière, la température de la doseuse ou le mode de mélange. Les propriétés analysées quand à elle sont le taux de conversion, la température de fusion, le taux de cristallinité et la viscosité.

2.1.2 Influence de la température de polymérisation sur les cinétiques

Rijswijk a montré que la température de synthèse, les structures de l'amorceur et de l'activateur ainsi que leur concentrations respectives sont les paramètres fondamentaux contrôlant la polymérisation anionique [RIJ 04]. La formulation étant fixée, l'effet de la température de polymérisation a donc été étudié. Cette température a été imposée par le préchauffage et le maintien du bain d'huile à la température de polymérisation pendant $\frac{1}{2}$ heure. Les différents isothermes ont été choisis entre 130 et 170°C qui sont les limites extrêmes recommandées par le fournisseur de matières premières.

2.1.2.1 Caractérisation des propriétés finales

Avant de déterminer la température de polymérisation optimale, il est nécessaire de s'assurer que la température n'influence pas le mécanisme réactionnel et que le même polymère est toujours synthétisé dans toute la gamme de températures étudiées. Ainsi, cinq synthèses ont été réalisées entre 130 et 170°C pendant 30 minutes et les propriétés finales ont été analysées. Une démarche identique est employée pour le PA6 pur synthétisé en conditions identiques.

Les masses molaires (\overline{M}_n , \overline{M}_w) et la conversion (α) ont été évaluées respectivement par SEC dans le HFIP et par ATG sous argon. Les températures de fusion (T_f), de cristallisation (T_c) et le taux de cristallinité (X_c) ont été obtenues par DSC ($10^\circ\text{C}/\text{min}$). Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 43.

Température de réaction (°C)	130	140	150	160	170	
Propriétés						
PA6	α (%)	66,1	97,6	98,3	98,2	97,7
	\overline{M}_n (kg/mol)	67	85	86	88	82
	\overline{M}_w (kg/mol)	156	204	205	213	209
	I_p	2,3	2,4	2,4	2,4	2,5
	T_f 1 ^{er} /2 ^{ème} pass (°C)	185/184	223/219	222/217	222/219	220/217
	T_c (°C)	144	176	172	172	174
	X_c 1 ^{er} /2 ^{ème} pass (%)	26/20	40/22	43/21	39/20	35/22
	PEA6	α (%)	97,7	97,9	98,1	98,2
\overline{M}_n (kg/mol)		75	80	86	82	63
\overline{M}_w (kg/mol)		218	238	277	291	211
I_p		2,9	3,0	3,2	3,5	3,3
T_f 1 ^{er} /2 ^{ème} pass (°C)		188/194	190/194	188/192	191/195	182/183
T_c (°C)		146	145	146	148	139
X_c 1 ^{er} /2 ^{ème} pass (%)		30/22	31/22	26/22	22/21	17/22

Tableau 43 : Analyses ATG, SEC et DSC réalisées sur des échantillons de PA6 et de PEA6 polymérisés 30 minutes à différentes températures

En observant le tableau, on note qu'entre 140 et 160°C les propriétés mesurées sur chaque polymère sont quasiment insensibles à la température de synthèse. En effet, les valeurs présentent peu d'écart sauf pour le taux de cristallinité au 1^{er} passage. On peut ainsi considérer que les polymères synthétisés à 140, 150 et 160°C sont de structure chimique identique. Cela est valable pour le PA6 et le PEA6. Cependant aux températures extrêmes (130 et 170°C), une baisse de toutes les propriétés est enregistrée pour les deux polymères. Le phénomène est particulièrement flagrant pour le PA6 synthétisé à 130°C et le PEA6 à 170°C. En effet, les réactions sont non totales et se caractérisent par un faible taux de conversion associé à une faible masse molaire et une plastification des températures de fusion et de cristallisation. Les différences de propriétés observées à 130 et 170°C sont donc dues à un effet cinétique et non pas à une modification du mécanisme réactionnel.

La Figure 91 présente les diffractogrammes aux grands angles réalisés sur les mêmes échantillons. Les courbes ont été volontairement décalées en ordonnée pour bien observer les raies de diffraction. Elles confirment que quelque soit la température de synthèse, la même structure cristalline est formée correspondant à la phase thermodynamiquement stable α du PA6. On observe également sur le PA6 synthétisé à 130°C des pics de diffraction caractéristiques du monomère caprolactame (Figure 92). D'après la littérature, ces derniers ne sont visibles en DRX qu'à partir de 10% de concentration. Ainsi, l'analyse confirme bien qu'à 130°C, la polymérisation du caprolactame seul n'est pas totale au bout d'½ heure.

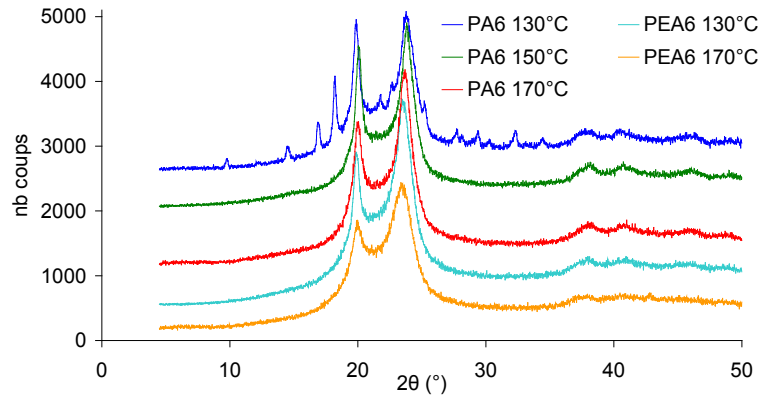


Figure 91 : Diffractogrammes du PEA6 et du PA6 synthétisés 30 minutes entre 130 et 170°C (décalés en ordonnées)

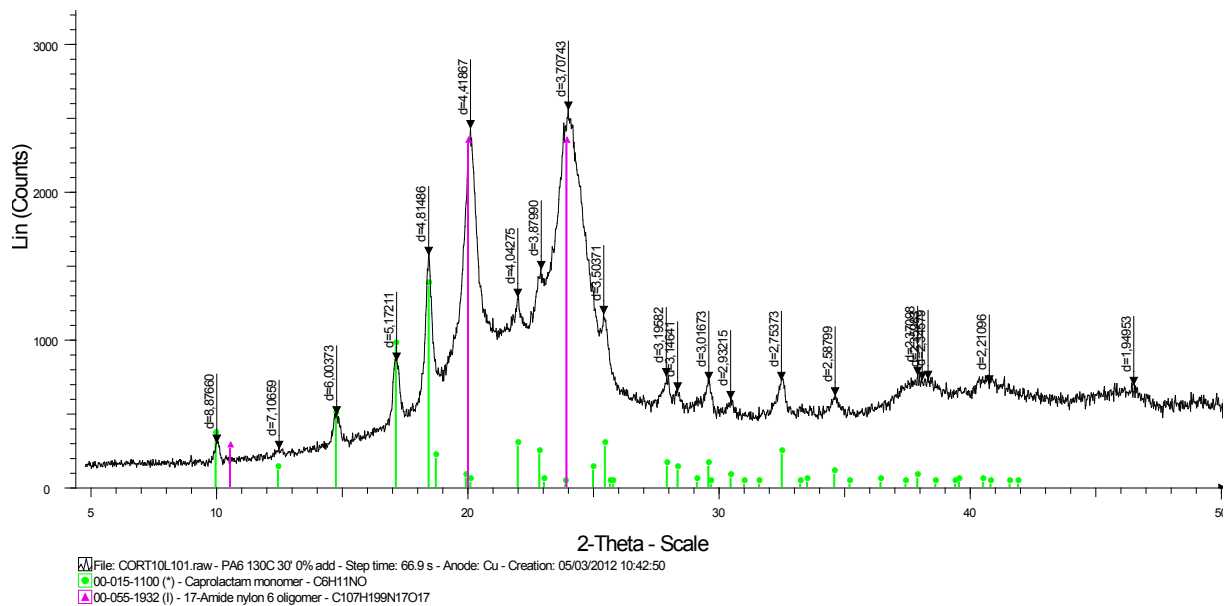


Figure 92 : Diffractogramme du PA6 polymérisé ½ heure à 130°C avec les projections des pics théoriques du caprolactame (verts) et de la phase cristalline α du polyamide 6 (violets)

2.1.2.2 Suivi thermique

Afin d'étudier la cinétique, un thermocouple placé dans un des tubes à essais permet de suivre l'évolution thermique de la matière pendant toute la synthèse. L'injection est réalisée lorsque le préchauffage du tube à essai donne une température constante. Le moment de l'injection de la matière dans le tube est considéré comme le temps $t=0$. L'évolution de la température de la matière est donnée dans la Figure 93 pour cinq températures de consigne du bain d'huile pour le PA6 et le PEA6.

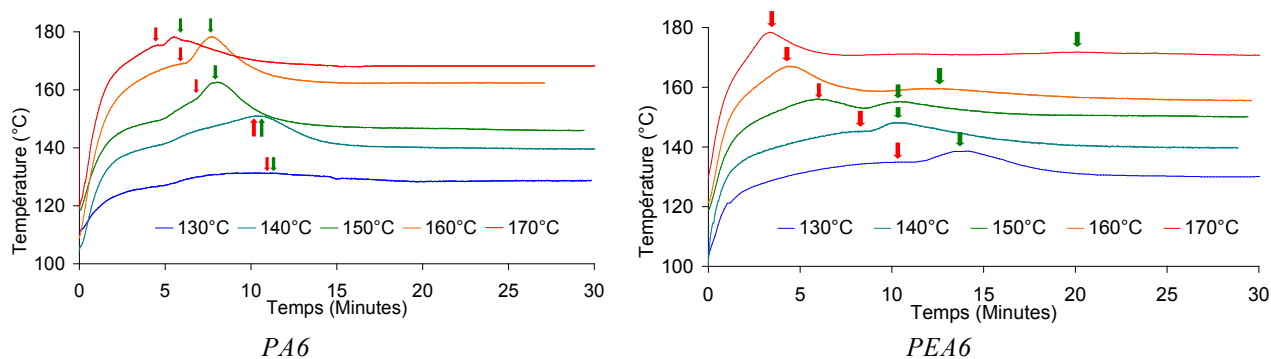


Figure 93 : Suivi thermique de la polymérisation isotherme du PA6 et du PEA6 (thermocouple K dans un tube à essai)

Une augmentation brutale de la température au départ est notée dans les deux cas et est liée à la différence de températures entre la matière injectée à 105°C et le bain d'huile à la température de polymérisation. La matière est maintenue à une température optimale dans la doseuse (en compartiments séparés) avant injection afin d'éviter tout phénomène d'oxydation ou de polymérisation prématurée tout en favorisant la miscibilité des composants. Cette augmentation initiale de température est comparable à celle rencontrée lors du procédé de rotomoulage sur le moule préchauffé. La température de consigne est atteinte en moins de 2 minutes pour les deux formulations et s'accompagne d'une diminution franche de la montée en température.

Après cela, deux pics exothermiques plus ou moins convolués sont observés. Ils sont attribués à la chaleur de polymérisation pour le premier (flèche rouge) et à celle de cristallisation pour le second (flèche verte). En effet, la polymérisation ayant lieu en dessous de la température de fusion du polymère formé, celui-ci cristallise simultanément. La convolution des deux phénomènes est très marquée pour le PA6 contrairement au PEA6. La polymérisation tend à se produire à peu près aux mêmes instants pour les deux polymères si l'on regarde pour une même température. Mais la cristallisation quant à elle est beaucoup plus rapide pour le PA6. Cela provient d'une énergie de surfusion plus importante pour le PA6 car sa température de fusion est plus élevée que celle du PEA6. En effet, d'après la théorie de Lauritzen-Hoffman, la vitesse de croissance des lamelles évolue de manière exponentielle avec la surfusion ($\Delta T = T_f - T$).

L'exotherme de polymérisation se produit d'autant plus tôt et brutalement que la température est élevée. Ce résultat classique est particulièrement visible pour le PEA6 car les pics sont moins convolués. Il indique que la cinétique de polymérisation accélère avec la température. En effet, la température est le 1^{er} facteur influençant la réaction chimique en raison de la variation des constantes de réaction (k) selon la loi d'Arrhenius ($k = A \exp(E_a / RT)$) avec A le facteur de fréquences, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température).

En ce qui concerne la cristallisation, elle tend à suivre la polymérisation en ce sens qu'il n'est pas possible de cristalliser un polymère qui n'existe pas encore. Cependant, on observe que plus on descend en température, et donc plus on augmente la surfusion, plus les deux pics convoluent. Ainsi, plus on descend en température, plus la vitesse de cristallisation ramenée au taux de conversion est élevée.

Afin de pouvoir déconvoluer l'évolution de la polymérisation et de la cristallisation, les deux phénomènes ont été étudiés séparément.

2.1.2.3 Suivi de la polymérisation

L'avancée de la polymérisation est communément caractérisée par la mesure du taux de conversion. Trois méthodes de mesure peuvent être employées en théorie sur l'analyse de chaque tube à essai :

- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) via la mesure de l'enthalpie de fusion des monomères résiduels,
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) via l'évaporation différenciée des monomères et du polymère,
- La pesée de l'échantillon avant et après extraction des monomères par de l'eau chaude.

Ces trois méthodes sont détaillées dans la partie « Matériaux et Méthodes ». Bien que toutes les méthodes donnent des évolutions cohérentes, les résultats diffèrent parfois sensiblement ce qui fait l'objet de l'étude suivante.

2.1.2.3.1 Extraction à l'eau des monomères

La détermination du taux de conversion par l'extraction des monomères à l'eau s'avère une méthode laborieuse. Elle se divise en quatre étapes :

- Découpe de lamelles d'1 mm d'épaisseur dans le fond des tubes à essais à hauteur de 2 grammes et séchage à 50°C à pression ambiante pendant 16 heures,
- Pesée des lamelles sèches (M1)
- Immersion dans l'eau chaude des lamelles afin de solubiliser les monomères. L'eau est remplacée plusieurs fois pour favoriser la dissolution.
- Les lamelles sont séchées sous vide à 100°C puis elles sont pesées à nouveau (M2).

Le taux de conversion est alors calculé selon la formule :

$$\alpha (\%) = M2 / (M1 + M2) \times 100$$

Bien que la synthèse se produise dans un milieu sec, la découpe des lamelles à l'air libre peut induire une absorption d'eau car la formulation est très hygroscopique notamment le caprolactame. Ainsi, un 1^{er} séchage s'impose avant de mesurer M1. La température de 50°C pour ce séchage a été choisie pour ne pas évaporer les monomères particulièrement volatils malgré une haute température d'ébullition (Figure 94).

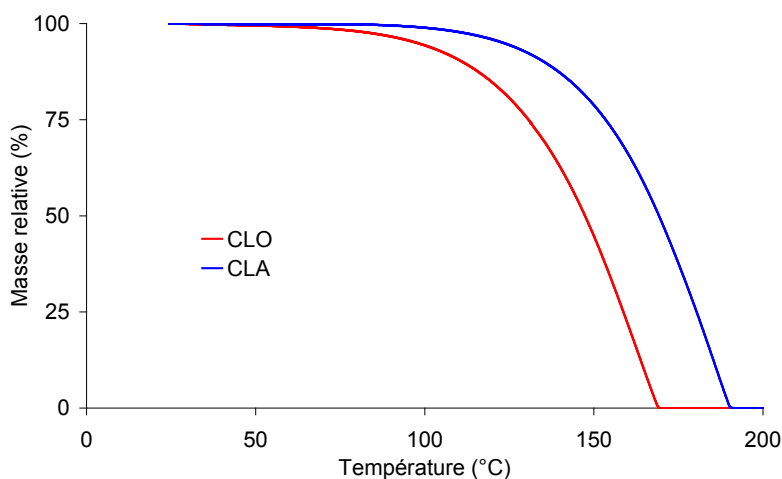


Figure 94 : Courbe ATG des monomères (argon, 10°C/min)

Cette méthode de détermination du taux de conversion peut être critiquée. En effet, les oligomères PA6 de faibles masses molaires sont solubles dans l'eau et ainsi sont éliminés de la masse M2 sous estimant la conversion. Cependant, ils ne participent pas à l'apport mécanique du polymère et au contraire contribue à sa plastification. Ainsi, la conversion mesurée par extraction ne correspond pas à un taux de conversion réel mais à la fraction polymérisée mécaniquement effective.

Les oligomères PEA6 ne sont quant à eux pas solubles dans l'eau car la PCL est hydrophobe. Or, il sera vu par la suite qu'en début de réaction, l'addition du CLO est privilégiée sur le CLA. Ainsi, pour le PEA6, l'extraction à l'eau élimine les monomères CLA et CLO et non plus les oligomères.

Bien que l'eau chaude solubilise facilement les monomères, l'élimination de l'eau liée s'avère difficile en raison de son affinité avec le polymère. Ainsi, le dernier séchage peut prendre plusieurs jours avant que la masse ne se stabilise. Cette eau liée impossible à extraire en totalité du polymère peut expliquer pourquoi le taux de conversion est toujours supérieur à celui mesuré par ATG. Une hydrolyse due à l'eau chaude pourrait aussi expliquer un apport massique sur M2 avec la formation d'hydroperoxydes.

2.1.2.3.2 Analyse thermogravimétrique

La détermination du taux de conversion par ATG est la méthode la plus simple et la plus employée dans la littérature. Elle est basée sur le fait que les monomères et leurs produits de dégradation s'évaporent à des températures plus faibles que le polymère ou le copolymère (Figure 96). Cependant, cette méthode trouve trois limites :

- L'humidité s'évapore dans la même gamme de température que les monomères. Ainsi, le taux d'eau absorbé par les échantillons diminue le taux de conversion réel. Afin de limiter la reprise en eau des échantillons avant analyse, ces derniers sont conditionnés sous azote dans des sacs en polyéthylène.
- De plus, les oligomères formés en début de synthèse se dégradent à des températures plus faibles que les polymères. Les pertes de masse de ces oligomères tendent alors à se convoluer avec celles des monomères rendant difficile l'exploitation des résultats.
- Inversement à conversion élevée, les monomères se dégradent à une température plus haute que leur température de vaporisation. Ce phénomène peut être attribué au fait que les échantillons sont de plus en plus visqueux et que les monomères sont alors piégés par les chaînes macromoléculaires et/ou les cristallites. Ainsi, un temps de diffusion non négligeable devient nécessaire afin de les évaporer se traduisant par une température de dégradation plus haute.

Deux exemples d'évolution des courbes ATG lors du suivi cinétique du PA6 et du PEA6 sont présentées respectivement Figure 95 et Figure 96.

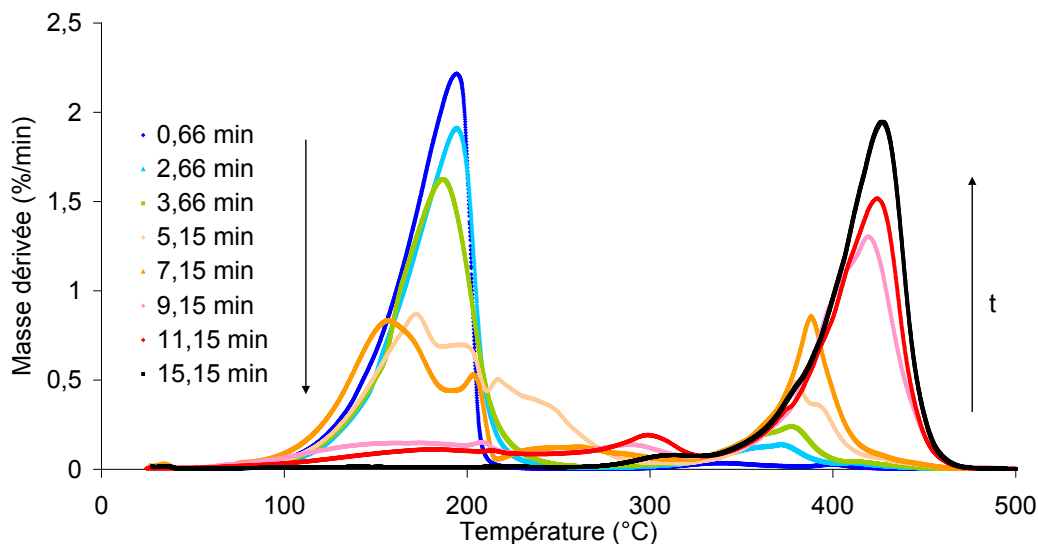


Figure 95 : Evolution des courbes ATG (10°C/min, argon) pendant la polymérisation du PA6 à 140°C

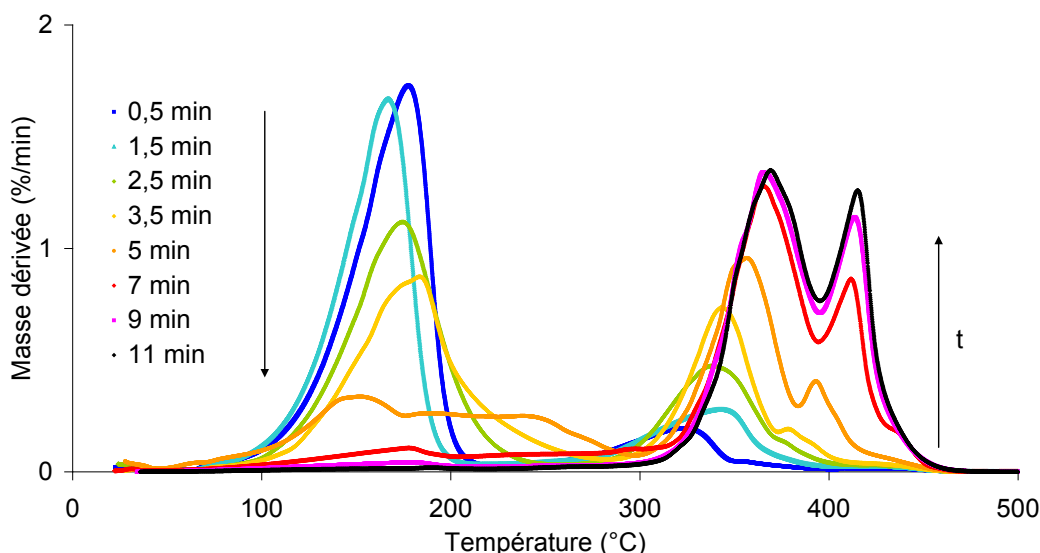


Figure 96 : Evolution des courbes ATG (10°C/min, argon) pendant la polymérisation du PEA6 à 150°C

Au fur et à mesure de l'augmentation des masses molaires, les produits de dégradation du polymère (>300°C) s'évaporent à de plus en plus hautes températures. Par exemple pour le PEA6, les premiers oligomères synthétisés au bout de 30 secondes se dégradent à 320°C alors qu'à partir de 11 minutes, le polymère se dégrade et s'évapore à 370°C. Cette évolution vers les hautes températures se retrouve pour le PEA6 aussi bien que pour le PA6. En effet, l'importante longueur des chaînes prévient la formation de petites molécules volatiles lors des coupures statistiques des chaînes par dégradation thermique. Il est à noter que lorsque la polymérisation est terminée, les courbes n'évoluent plus (entre la 15^{ème} et la 30^{ème} minute de l'isotherme). Ainsi, aucune dégradation thermique n'est donc mise en évidence après conversion totale que ce soit pour le PA6 ou pour le PEA6.

Néanmoins, on observe un phénomène particulier pour la dégradation du polymère PEA6. La proportion relative en chacun des deux pics convolués évolue au cours du temps. On observe en fin de réaction une nette augmentation du second pic

correspondant à la dégradation d'un PA6 pur. A partir de 7 minutes, seule l'aire du second pic augmente alors que le 1^{er} pic n'évolue quasiment plus. On peut donc considérer que vers la fin de réaction, la CLO a été largement consommée et seuls les monomères CLA sont additionnés. Cette constatation présente à toutes les températures de synthèse met en évidence la plus forte réactivité de la CLO par rapport au CLA. Le bloc PA6 présent en fin de chaînes est suffisamment conséquent pour être distingué en ATG mais ne forme pas une phase distincte observable en DSC. Néanmoins, il pourrait expliquer pourquoi lors d'analyse DSC, la T_f au second passage est plus élevée qu'au premier, la fusion totale permettant une réorganisation de ces blocs PA6 par liaisons hydrogène.

2.1.2.3.3 Calorimétrie différentielle

L'analyse en DSC de tous les tubes à essais montrent trois types de thermogrammes lors du premier passage à 10°C/min :

- En début de réaction, un pic endothermique unique est présent sur le thermogramme dont la température de fusion est de 60°C pour le PEA6 et de 70°C pour le PA6. Ces pics correspondent donc à la fusion des monomères. En effet, la T_f du CLA est de 70°C et celle du CLO, -2°C. Ainsi, le mélange des monomères dans leurs concentrations respectives donne une T_g théorique de 59°C d'après la loi de Fox. Les oligomères synthétisés en début de réaction persistent sous forme amorphe et ne forment donc pas de pic endothermique.
- le second type de thermogramme obtenu quant à lui après réaction totale affiche un pic endothermique unique correspondant à la phase cristalline du polymère (190°C pour le PEA6 et 224°C pour le PA6). Une T_g est aussi identifiable et correspond à la phase amorphe du polymère.
- Entre ces deux courbes, soit au milieu de la réaction deux pics endothermiques coexistent correspondant distinctement à la fusion des monomères résiduels et au polymère en formation à l'état cristallin.

A priori, le taux de conversion est donc mesurable en DSC par le suivi de l'enthalpie de fusion des monomères résiduels.

L'endotherme en monomères résiduels est toujours plus faible au second passage conduisant alors à un taux de conversion plus élevé qu'au premier passage. Or les capsules sont scellées hermétiquement, ainsi la quantité en monomères n'évolue pas entre les deux passages si l'on considère qu'aucune réaction ne s'y produit. La cristallisation des monomères lors du refroidissement n'est donc pas totale. En effet, un refroidissement à 10°C/min s'avère trop rapide pour cristalliser l'intégralité des monomères. Une cristallisation froide exothermique vers -10°C est d'ailleurs parfois observée lors de la remontée en température. On peut considérer que le premier passage est plus représentatif car les monomères ont eu le temps de cristalliser à température ambiante avant l'analyse.

Il est à noter que le caprolactame ($T_f=70^\circ\text{C}$) et la caprolactone ($T_f=-2^\circ\text{C}$) sont parfaitement miscibles à l'état liquide en toutes proportions mais ne le sont que partiellement à l'état solide. En effet, l'analyse en DSC des deux éléments purs prémélangés en température montre deux pics de fusion distincts dès 10% de CLO dans le CLA ou dès 20% de CLA dans le CLO. Les températures de fusion suggèrent qu'aucune des deux phases n'est pure en un seul monomère. Un phénomène d'eutectique est de plus observé avec une fusion à -12°C. Aux proportions du PEA6, deux fusions sont observées (Figure 97). Le premier pic à -12°C correspond à la proportion eutectique. Le second pic bien plus endothermique se situe à 59°C.

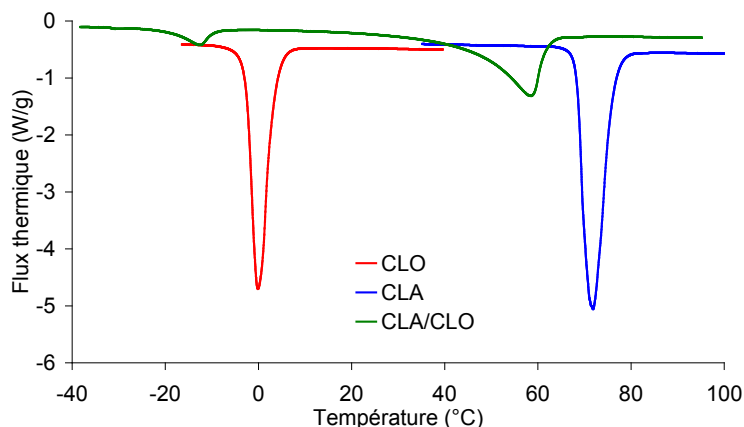


Figure 97 : Courbe DSC ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) des monomères purs et du mélange CLA /CLO à la proportion du PEA6

Cependant, lors du suivi cinétique par DSC de la polymérisation du PEA6, un seul pic est toujours observé pour les monomères. Sa température de fusion varie entre 63°C en début de réaction jusqu'à 50°C à la conversion quasiment totale. On en déduit que le copolymère formé et/ou la présence résiduelle de l'amorceur ($T_f = 70^{\circ}\text{C}$) et notamment de l'activateur ($T_f = -10^{\circ}\text{C}$) non complexé participe à la miscibilité à l'état solide des 2 monomères et à l'évolution descendante de leur température de fusion. Cependant, les proportions de chacune des espèces évoluent au cours de la réaction ne permettant pas de fixer une enthalpie de fusion totale théorique. Le taux de conversion n'est donc pas directement quantifiable par DSC.

2.1.2.3.4 Suivi du taux de conversion au cours du temps

Le suivi du taux de conversion au cours du temps a donc été réalisé par une analyse thermogravimétrique (ATG) de tous les tubes à essais. Les résultats ont été confirmés sur plusieurs séries avec des mesures par extraction à l'eau chaude. L'influence de la température de polymérisation sur l'avancée de la réaction est illustrée sur la Figure 98.

Les deux méthodes donnent des résultats concordants. La polymérisation est d'autant plus rapide que la température augmente comme le prévoit la loi d'Arrhenius sur les constantes de réaction. Cependant, l'effet est moins notable à 170°C où il existe peu d'écart avec 160°C . Cela peut s'expliquer par l'effet délétère de la température sur l'énergie libre de réaction (ΔG) qui défavorise le sens de la réaction monomère \leftrightarrow polymère. Les taux de conversion finaux sont d'ailleurs légèrement inférieurs à 170°C notamment pour le PEA6.

La réaction est beaucoup plus rapide au départ pour le PEA6 que pour le PA6. Cela confirme encore la plus haute réactivité de la CLO liée à une énergie d'activation plus faible. Comme il a été vu dans l'état de l'art, l'amorçage de la polymérisation de la CLO ne nécessite pas la formation du complexe amorceur-activateur obligatoire pour polymériser le CLA car la CLO joue elle-même le rôle d'activateur [GOO 84]. Ainsi, l'étape d'amorçage est plus courte pour le PEA6 et le temps d'induction diminue. En contre partie, ce double mécanisme augmente l'indice de polydispersité du copolymère formé et induit une structure plus séquencée.

Les courbes mettent également en évidence que la réaction accélère en seconde partie de réaction probablement liée à la cristallisation du polymère. La cristallisation provoque la sortie des monomères de la phase cristalline concentrant alors les espèces

réactives. A 130°C pour le PA6, la cristallisation est trop rapide par rapport à la polymérisation. Ainsi, la faible vitesse de diffusion piège les espèces réactives dans le polymère engendrant une diminution très franche de la réaction.

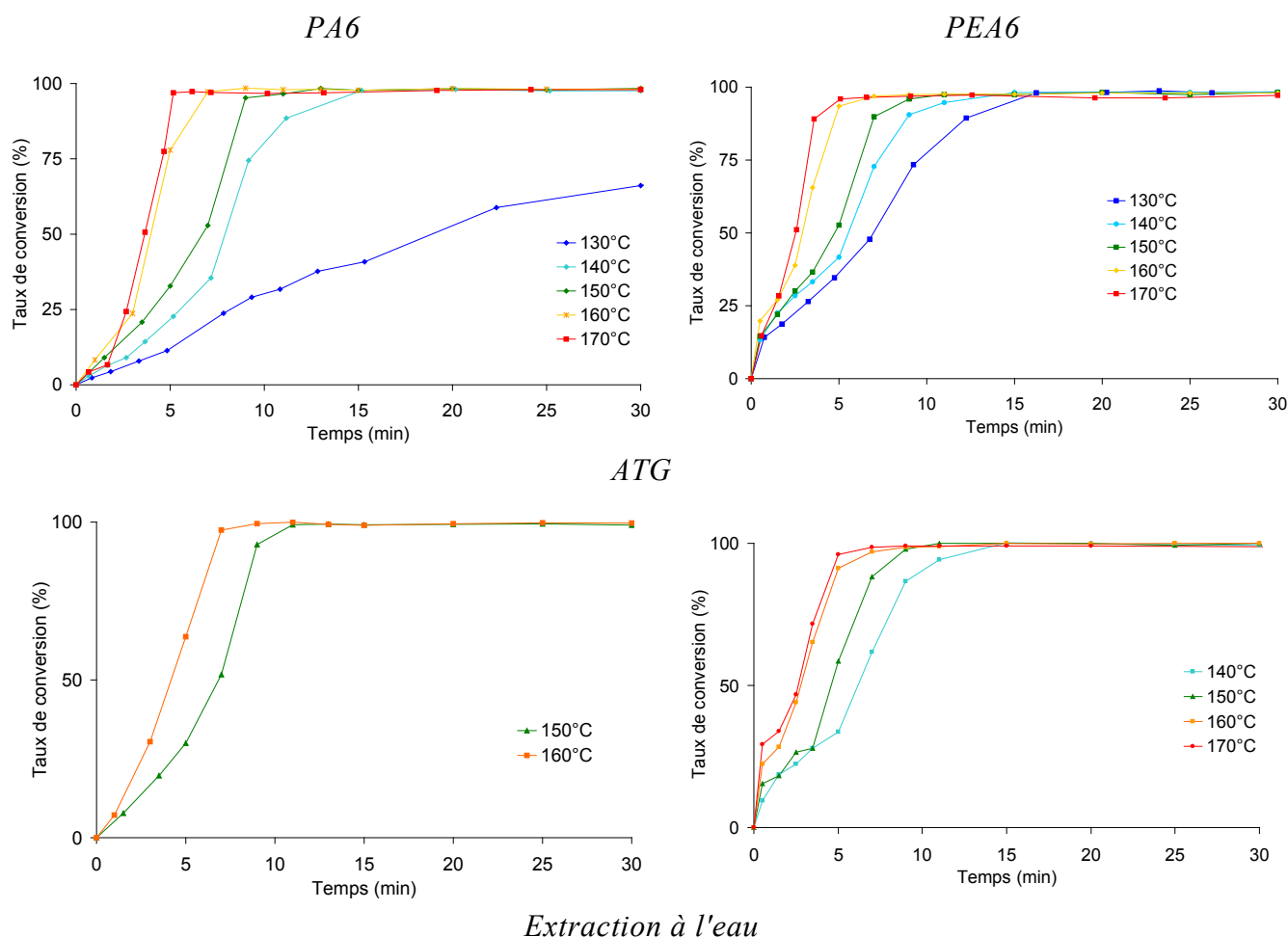


Figure 98 : Suivi cinétique du PA6 (gauche) et du PEA6 (droite) à 5 températures de polymérisation par ATG (haut) ou extraction à l'eau chaude (bas)

Le caprolactame résiduel piégé dans le polymère est susceptible d'être hydrolysé à long terme si le matériau est soumis à des hautes températures de service. Il forme alors l'acide aminocaproïque dont la fonction acide est susceptible de catalyser le vieillissement chimique du polyamide. Un manque de conversion important se caractérise par une exsudation de la pièce constatée généralement 24h après transformation. Les monomères ne sont pas miscibles avec les polymères et diffusent vers la surface. Très hygroscopique (CLA) et solubles dans l'eau (CLA et CLO), ils donnent une texture grasse et collante au matériau.

Il faut donc limiter au minimum le taux de monomères résiduels. Cependant, il est chimiquement impossible d'obtenir un rendement de 100% à cause du mécanisme réactionnel. En effet, en fin de réaction des ions caprolactamate et/ou caprolactonate persistent afin de neutraliser le cation libéré par l'organomagnésien dissocié.

Au regard de ces résultats, la synthèse doit donc être réalisée entre 140 et 160°C pour obtenir une réaction robuste, rapide et quasiment totale.

2.1.2.4 Suivi de la cristallisation

Tout comme la conversion, la cristallisation influence fortement les propriétés du matériau. Comme il a été vu au chapitre dernier, lorsque la cristallinité augmente, le module d'Young et la résistance mécanique augmentent alors que l'allongement à rupture et la perméation diminuent.

La littérature regorge d'études portées sur la morphologie cristalline des polymères en fin de synthèse, après un refroidissement contrôlé depuis l'état fondu ou lors d'une isotherme en surfusion [MUT 04]. La cristallinité est dictée par de nombreux facteurs tels que la température, les défauts, le cisaillement, la masse molaire ou la dilution dans un solvant. Néanmoins, moins d'exemples sont rapportés sur le processus de cristallisation depuis la première phase de germination jusqu'à la mise en place de la structure cristalline notamment en cours de synthèse. Le débat est engagé quant à savoir si la structure lamellaire est instantanée au phénomène de germination ou si elle se forme après aggrégation de structures cristallines dispersées anarchiques [MEY 03].

Dans le cadre de notre étude, la cinétique de cristallisation a été suivie par analyse de tous les tubes à essais par calorimétrie différentielle. Deux montées en températures à 10°C/min ont été réalisées entrecoupées d'un refroidissement depuis l'état fondu à 10°C/min. On s'est intéressé à la température de fusion du polymère (T_f) et au taux de cristallinité (X_c) aux deux passages.

Un exemple de l'évolution du pic de fusion du PEA6 retrouvé sur le 1er passage de la DSC est présenté dans la Figure 99 lors de l'analyse de tous les tubes lors d'une synthèse à 130°C. On observe une augmentation couplée de la température de fusion (T_f) et du taux de cristallinité (X_c) avec le temps. Cette évolution est retrouvée pour les deux polymères à toutes les températures de polymérisation.

Il est à noter que le X_c mesuré au premier passage est surestimé par rapport à la valeur réelle de la cristallinité au temps t de l'isotherme de polymérisation. En effet, une évolution de la cristallinité est toujours possible lors de la trempe à l'eau glacée, la durée de stockage des échantillons à température ambiante avant analyse (sac en polyéthylène) ou lors de l'analyse calorimétrique elle-même. Aucun exotherme de cristallisation froide du polymère n'est présent sur les thermogrammes. Néanmoins, l'analyse DSC met en évidence que les oligomères de faible température de fusion ont des températures de cristallinité (lors du refroidissement à 10°C/min) très faibles (Figure 100). De plus, à faible conversion la T_g du polymère synthétisé est largement inférieure à l'ambiante. Ainsi, une post-cristallisation est toujours possible lors du stockage de l'échantillon avant l'analyse. Néanmoins, cette post-cristallisation est d'autant moins probable que la conversion est élevée.

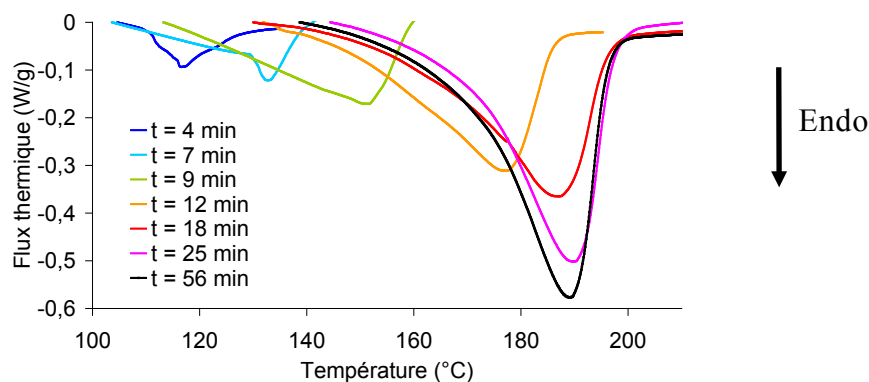


Figure 99 : Suivi de la fusion par DSC (1^{er} passage 10°C/min) du PEA6 en synthèse à 130°C

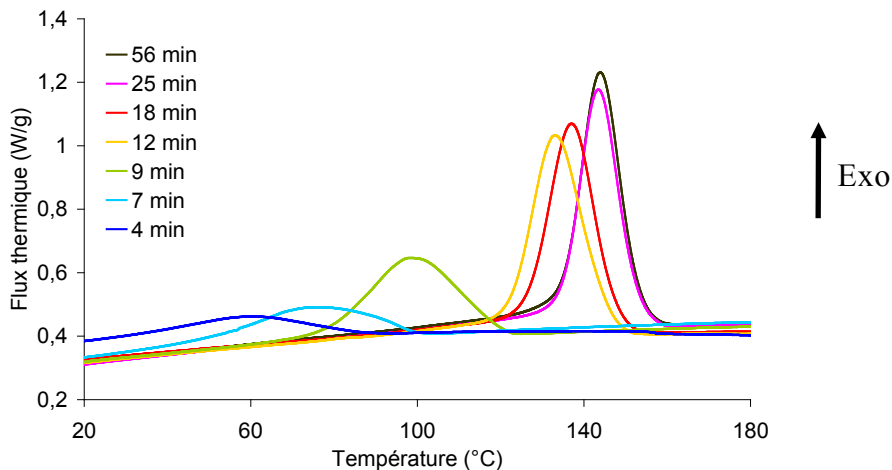


Figure 100 : Suivi de la cristallisation lors du refroidissement à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ depuis l'état fondu d'un PEA6 synthétisé à 130°C

La T_f et le X_c sont analysés sur tous les échantillons pour chaque température de polymérisation. Il est distingué le premier du second passage de DSC avec un refroidissement à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre les deux après fusion totale. La Figure 101 et la Figure 102 présentent l'ensemble des résultats pour les deux polymères.

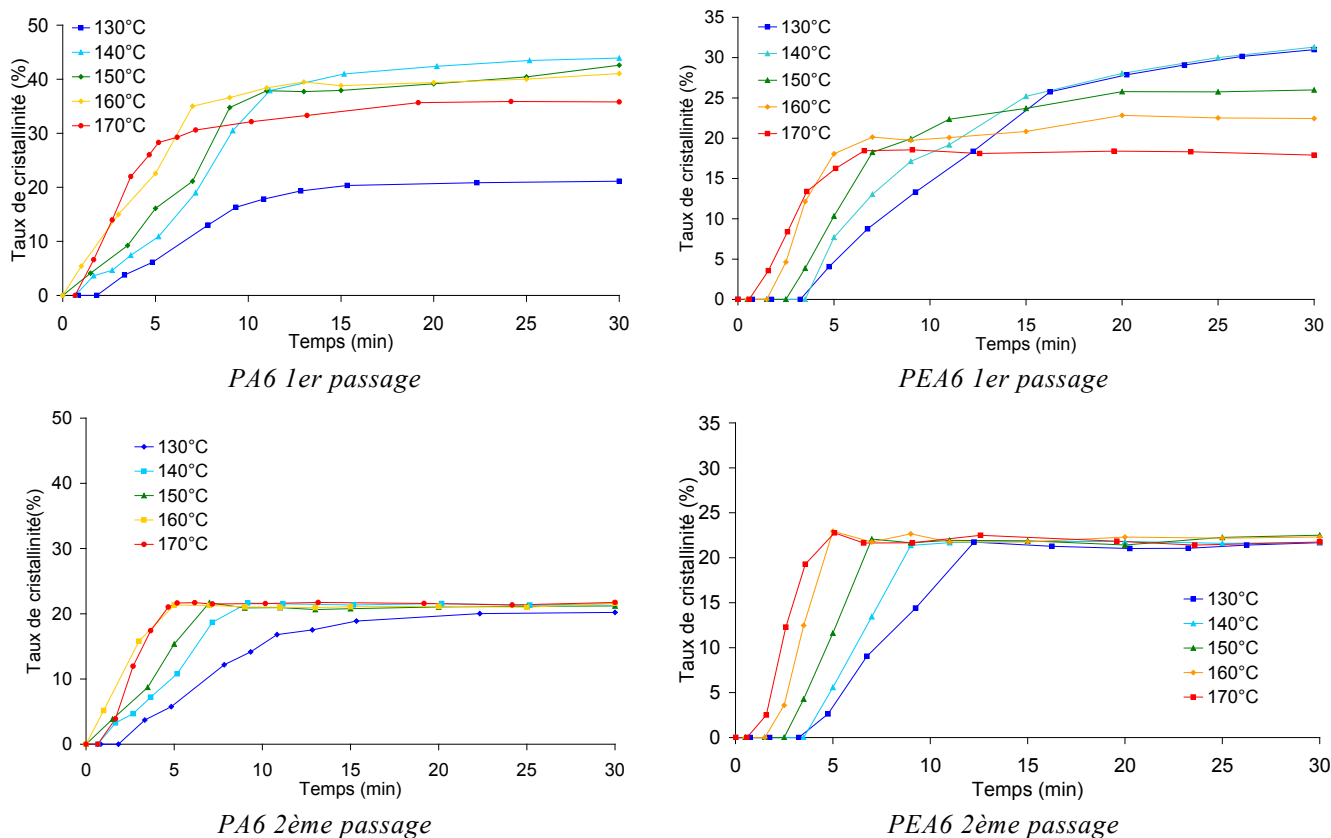


Figure 101 : Suivi du taux de cristallinité lors de la polymérisation à diverses températures du PA6 et du PEA6

On observe tout d'abord une nette différence entre le premier et le second passage. En effet, le premier passage enregistre les propriétés réelles au temps t de la polymérisation cumulé à une probable post-cristallisation non contrôlée. Le second passage quant à lui, est effectué après avoir effacé l'histoire thermique de l'échantillon

avec une fusion complète et un refroidissement contrôlé à 10°C/min. Ce traitement thermique limite fortement la cristallisation des deux polymères ainsi on retrouve un effet de seuil au second passage. Le PA6 et le PEA6 totalement réagis ne peuvent alors cristalliser qu'à hauteur de 22% en raison de leur haute masse molaire.

Au premier passage de DSC, on observe pour chaque température de polymérisation la même évolution. Au début de la réaction, la vitesse de cristallisation est très élevée en raison de la dilution du polymère par les monomères fondus facilitant le repliement de la macromolécule en formation. Lorsque la concentration en polymère augmente, les lamelles cristallines présentent de plus en plus de défauts provoqués par les interactions interchaînes et les ponts moléculaires. En effet, plus le polymère est concentré, plus la probabilité augmente qu'une même chaîne participe à plusieurs lamelles. Ce phénomène peut freiner voire bloquer l'orientation nécessaire à la chaîne pour se replier. Ainsi la vitesse de cristallisation ralentit de plus en plus avec l'avancée de la réaction.

Il est à noter que le taux de cristallinité du polymère est mesuré en valeur absolue en considérant toute la masse de l'échantillon (monomères inclus) et non pas la fraction polymérisée. Ainsi, le taux de cristallinité relatif est d'autant plus élevé par rapport à celui mesuré que l'on se trouve à faible conversion. Ainsi, la vitesse de cristallisation est donc encore plus rapide que celle perçue au moins en début de réaction.

Lorsque la réaction est totale, la cristallinité relative est quasiment égale à la cristallinité absolue. Celle-ci est brusquement freinée car la macromolécule n'est plus diluée et possède une haute masse molaire peu mobile. Pour les isothermes à hautes températures, une cristallisation maximale est atteinte car la surfusion devient trop faible. Ainsi, le PEA6 ne peut cristalliser à 170°C qu'à hauteur de 17%, à 160°C à 22% et à 150°C qu'à 26%. Pour le PA6, la surfusion est plus élevée et seul l'isotherme à 170°C permet d'atteindre en ½ heure sa cristallisation maximale à hauteur de 32%. Le faible taux de cristallinité enregistré à 130°C pour le PA6 provient vraisemblablement d'un défaut de polymérisation lié à une cristallisation trop rapide et une faible mobilité thermique piégeant les espèces réactives.

Pour les isothermes à faible température, on observe pour les deux polymères que la cristallisation n'est pas terminée au bout de 30 minutes et augmente lentement. L'évolution est la plus rapide entre 140 et 150°C pour le PA6 et entre 130 et 140°C pour le PEA6.

Le suivi du taux de cristallinité met en évidence qu'en début de synthèse du PEA6, la macromolécule formée ne cristallise pas ni au premier ni au second passage. Cette constatation provient de l'activité supérieure de la CLO par rapport au CLA pourtant largement majoritaire. Ainsi, en début de réaction, il tend à se former des oligomères de PCL ou des oligomères très hétérosegmentés CLA-CLO. Or, l'analyse DRX a montré que seules les liaisons hydrogène entre des segments CLA antiparallèles (phase α) peuvent entraîner la cristallisation lors de notre synthèse. Les débuts de chaîne comprenant des séquences de PCL ne peuvent cristalliser pendant la synthèse car leur température de fusion est inférieure à la température de polymérisation ($T_{f\text{PCL}} = 60^\circ\text{C}$). Elles ne seraient susceptibles de cristalliser qu'une fois le polymère revenu à température ambiante. Leur fusion n'est pas identifiable sur les premiers tubes à essais retirés car le pic endothermique coïncide avec la fusion des monomères. Une fois la réaction terminée, ces débuts de chaîne ne peuvent plus cristalliser en raison de la faible mobilité du matériau semi-cristallin. Les segments de PCL persistent donc dans la phase amorphe et apportent son caractère très ductile au matériau.

La Figure 102 compare le suivi des températures de fusion lors des synthèses isothermes du PA6 et du PEA6. Les valeurs de T_f obtenues entre le premier et le second passage en DSC sont distinguées.

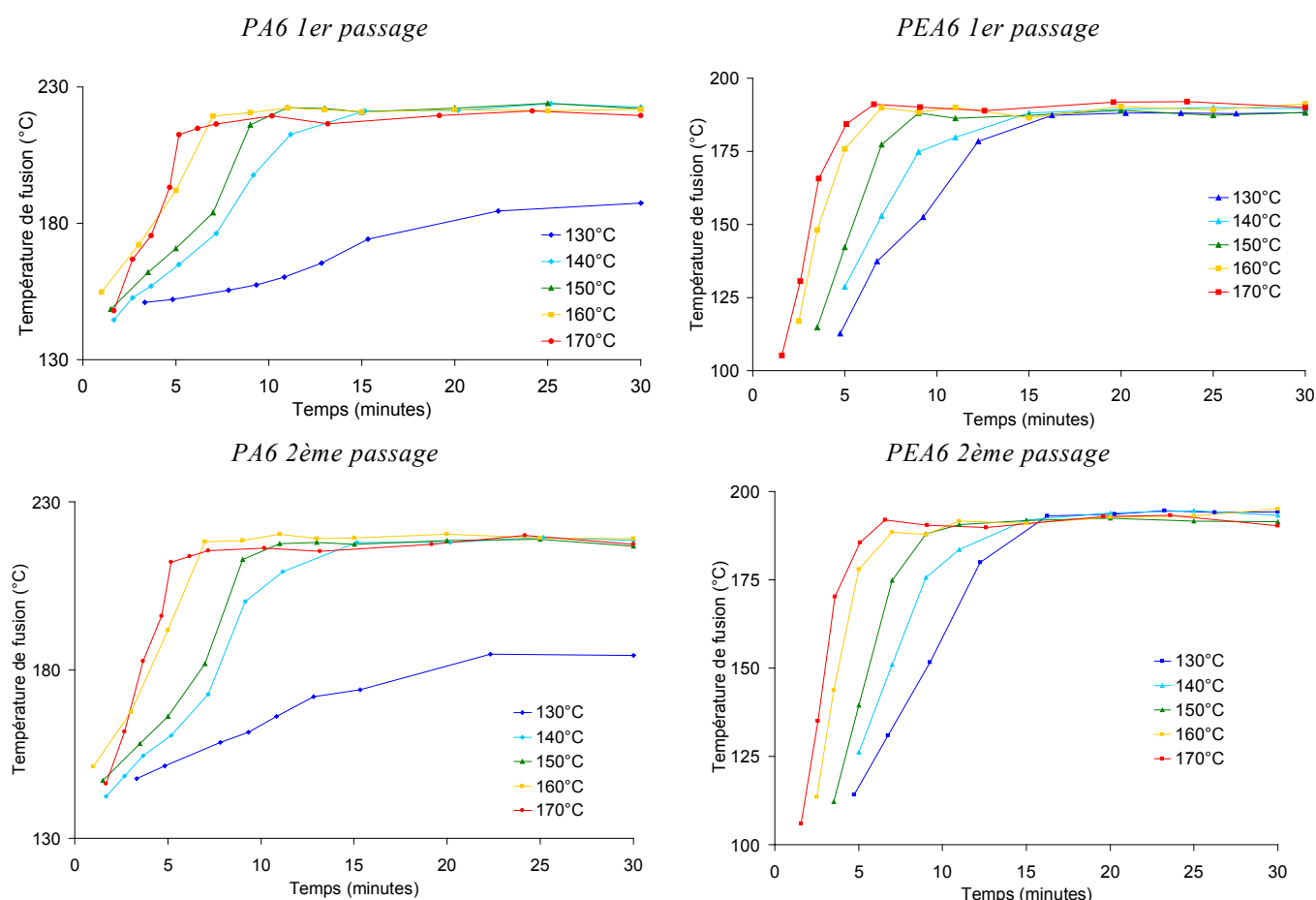


Figure 102 : Suivi de la température de fusion lors de la polymérisation à diverses températures du PA6 et du PEA6

La première observation montre qu'il n'y a quasiment aucune différence entre le premier et le second passage en DSC contrairement au taux de cristallinité.

Une augmentation strictement croissante de la T_f est observée au cours du temps jusqu'à atteindre la réelle T_f du polymère. Plus la température est élevée, plus cette augmentation est rapide.

La température de fusion (T_f) d'un polymère dépend directement de l'épaisseur de la lamelle cristalline (l) et de la tension superficielle entre la lamelle et l'extérieur (σ_e) tels que d'après l'équation de Gibbs Thomson :

$$T_f = T_{f_0} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H_f} \right)$$

avec T_{f_0} la température de fusion théorique pour une lamelle d'épaisseur infinie et ΔH_f l'enthalpie de fusion. Cette épaisseur l est soumise à des choix énergétiques privilégiant la vitesse maximale de cristallisation.

Ainsi, plus la macromolécule se trouve en milieu dilué dans les monomères, plus elle est mobile. De plus, les monomères possèdent une tension de surface bien plus faible que le polymère associé. Ainsi, lorsque la conversion est faible, la chaîne peut aisément

se replier formant ainsi des lamelles très fines à faibles températures de fusion. Ce phénomène d'augmentation de la T_f est donc dû à un effet de plastification de la phase amorphe par les monomères. Afin d'évaluer l'influence de cette plastification, les T_f ont été tracées en fonction du taux de conversion (α) déterminé par ATG dans la Figure 103 pour les deux polymères. Il est différencié le premier passage du second passage en DSC pour la T_f .

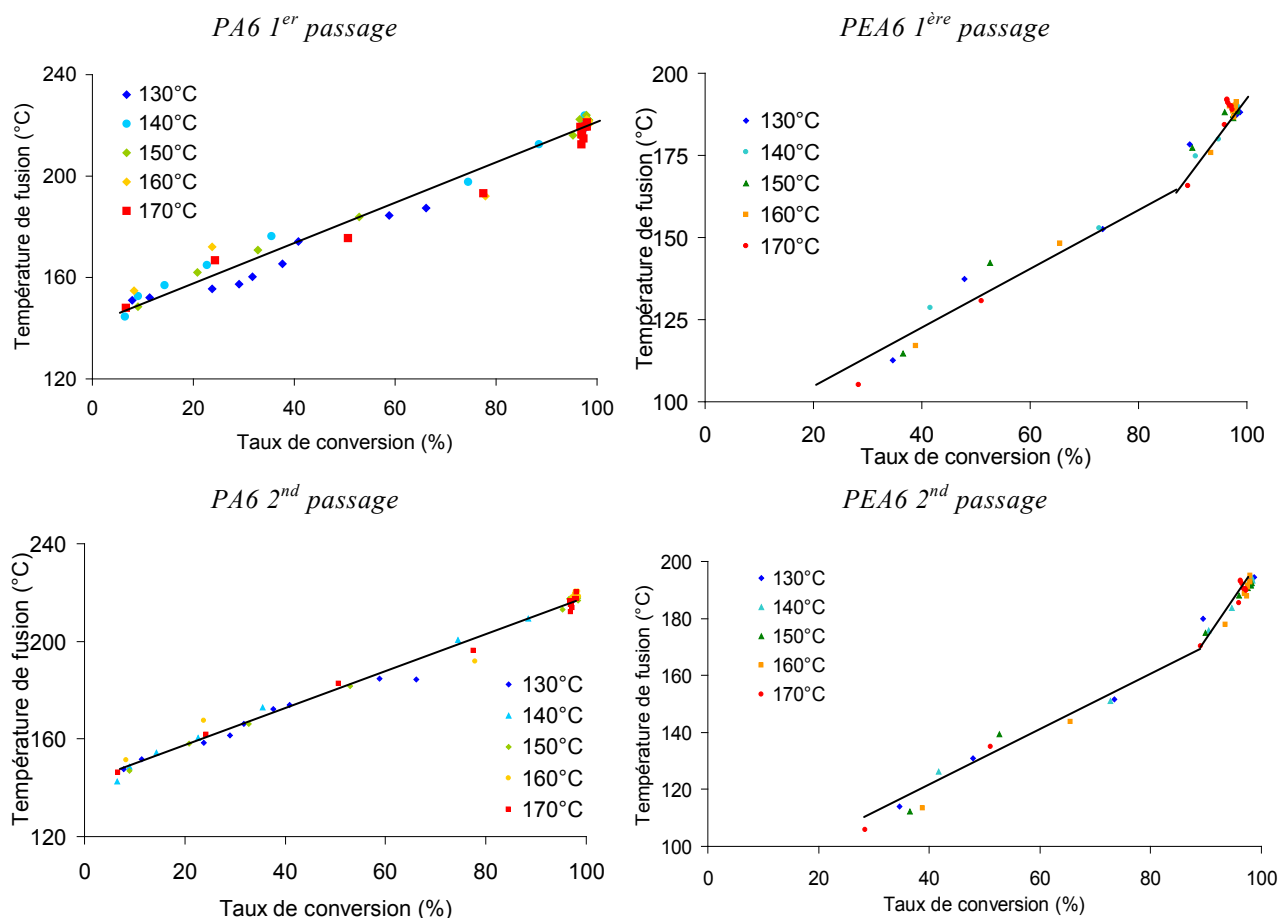


Figure 103 : Influence du taux de conversion sur la température de fusion selon la température de synthèse

Pour le PA6, une relation linéaire est retrouvée entre la T_f et α . Ainsi, le pouvoir plastifiant du monomère CLA sur la T_f est une constante et augmente linéairement avec sa proportion.

Pour le PEA6, la relation entre la T_f et α est légèrement incurvée avec une augmentation brutale de la T_f en fin de polymérisation. Ce phénomène est attribuable à la surréactivité de la CLO sur le CLA. En effet, la proportion en CLO dans les monomères résiduels diminue au fur et à mesure de la conversion. Or la CLO étant plus souple que le CLA, le pouvoir plastifiant des monomères diminue de plus en plus provoquant une augmentation de plus en plus marquée de la T_f .

D'après la Figure 103, la température de polymérisation ne modifie pas l'évolution de la T_f en fonction d' α . Ce résultat confirme le peu d'influence de la température sur le rapport de réactivité entre la CLO et le CLA. Paradoxalement, la même évolution est retrouvée entre le premier et le second passage alors que le mode de cristallisation diffère entre les deux : isotherme pour le premier et dynamique pour le second.

2.1.3 Influence du volume réactionnel sur les cinétiques

L'influence du volume réactionnel sur les polymères et leurs transformations a été étudiée en faisant varier le diamètre des tubes à essais. Cela ne semble avoir aucune influence particulière sur les propriétés finales analysées entre 140 et 160°C. Néanmoins, on observe pour les deux polymères un effet notable sur les cinétiques de transformation aux températures extrêmes. En effet, plus le diamètre du tube est important, plus il est long de chauffer la matière jusqu'à la consigne car le ratio surface sur volume diminue. Cela se traduit notamment par un retard de la polymérisation visible sur la Figure 104 pour le PA6 à 130 et 170°C. Plus la température de consigne augmente, plus le retard de transfert thermique s'en ressent. A fort volume, la surfusion étant plus importante, la cristallisation est plus rapide. Une convolution de la polymérisation et de la cristallisation à 170°C est notamment observée et provoque un taux de cristallinité supérieur pour un tube de grand diamètre par rapport à un petit (41% contre 35%). A 130°C, la synthèse du PA6 n'est pas totale en raison de la faible diffusion des espèces réactives et de la haute surfusion provoquant une cristallisation instantanée du polymère en formation. Le phénomène s'aggrave avec le diamètre du tube car la surfusion est encore plus élevée aux premiers instants. Ainsi, le taux de conversion est encore plus faible (52% contre 66% pour le petit tube).

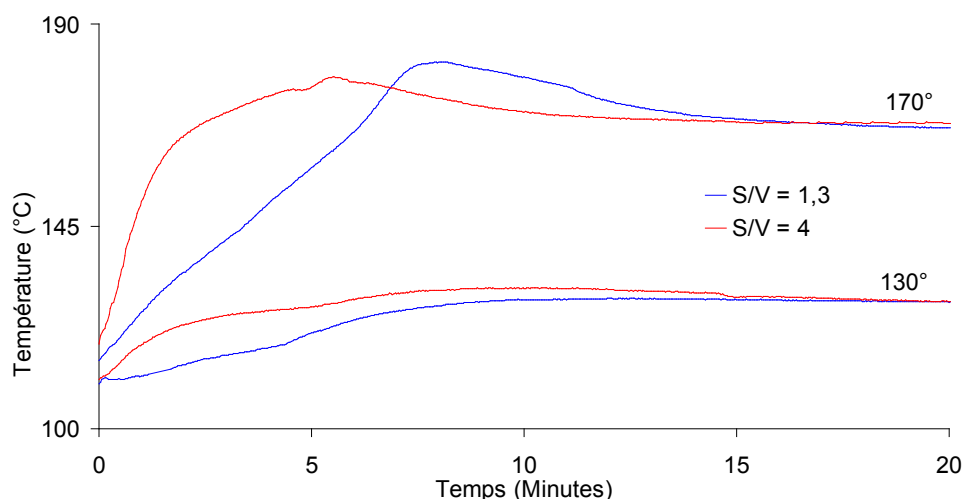


Figure 104 : Influence du ratio surface sur volume réactionnel (S/V) sur le suivi thermique de la polymérisation du PA6

2.1.4 Influence de l'étape de dosage sur les cinétiques de polymérisation

La doseuse NCU-30[®] est employée afin de pouvoir liquéfier les réactifs en température, doser la quantité à injecter et les mélanger en sortie grâce à un mélangeur statique.

2.1.4.1 Température de dosage

Le premier critère évalué est la température de dosage. Cette température permet la fusion complète de tous les réactifs et assure leur miscibilité totale avant l'injection. L'amorceur nécessite environ 20 minutes sous agitation à 100°C afin de se dissoudre dans le caprolactame. A haute température, il se dissocie formant ainsi le premier anion (Figure 105). La faible constante de dissociation dans le caprolactame fondu ne privilégie pas la formation de cet anion. Néanmoins, cette constante augmente avec la température. Ainsi, une limite de 120°C a été imposée au cours des essais afin d'éviter une homopolymérisation dans le compartiment B. En effet, comme il est décrit sur la Figure 106, le premier anion peut réagir avec un caprolactame formant alors le premier oligomère fonctionnalisé amine. Cet oligomère aminé n'est pas stable contrairement au

complexe imide formé entre l'amorceur et l'activateur. Ainsi, l'amorçage sans activateur est extrêmement lent mais pas impossible. Il participe à l'augmentation de l'indice de polydispersité. Afin de limiter ce phénomène, les injections sont toujours réalisées moins d'une heure après la fonte des réactifs.



Figure 105 : Dissociation de l'amorceur organomagnésien

La température lors du dosage ne semble pas avoir une importance fondamentale. En effet, des synthèses ont été réalisées à différentes températures de doseuse entre 100°C et 120°C, mais les propriétés finales sont identiques. La seule différence notable est dans la vitesse de réaction. Plus la température de la doseuse est élevée plus la réaction est rapide car la matière atteint plus vite la température de consigne de polymérisation.

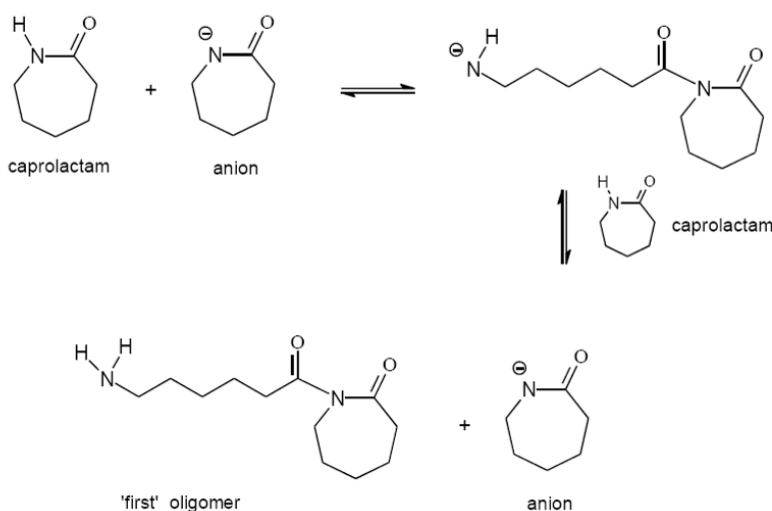


Figure 106 : Mécanisme d'amorçage potentiel de la polymérisation du caprolactame sans activateur dans le compartiment B de la doseuse

Pour le procédé, cette hausse de la température de la doseuse peut ainsi compenser la perte calorifique engendrée par une augmentation du volume injecté. Par exemple pour les grands tubes à essais plongés dans un bain d'huile, une augmentation de 15°C de la doseuse permet d'atteindre des temps de réaction identiques à ceux synthétisés à 105°C dans des petits tubes à essais. Cet exemple est représenté dans la Figure 107.

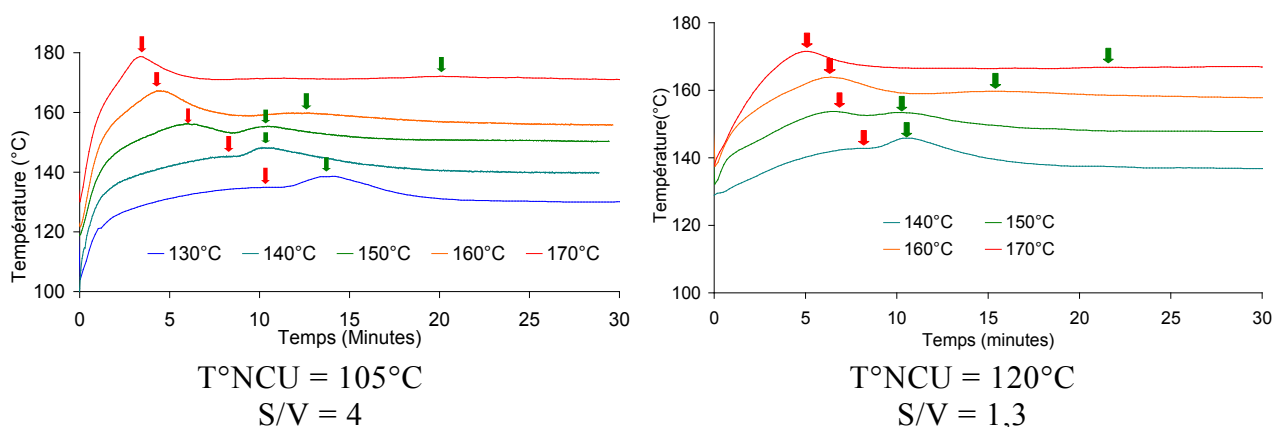


Figure 107 : Suivi thermique du PEA6 suivant la température de la doseuse NCU-30 et le ratio surface sur volume réactionnel

2.1.4.2 Qualité du mélange

La doseuse est équipée en sortie des deux compartiments d'une buse permettant le raccordement d'un mélangeur statique (18 cm de long, 1 cm de large). Cependant, il s'est avéré que l'utilisation du seul mélangeur statique comme moyen de mélange des deux compartiments n'est pas suffisant pour obtenir une solution homogène. En effet, des digitations, induites par des différences de viscosité au sein du fluide, sont visibles en sortie de mélangeur. De toute évidence, les viscosités ainsi que la pression de dosage sont trop faibles pour suffisamment cisailer la matière dans le mélangeur statique. La conséquence première est un retard de la polymérisation (Figure 108) et une cristallisation hétérogène observable à l'œil nu par une opacité primaire sous forme de filaments. Le retard de la polymérisation peut s'expliquer par la longue diffusion nécessaire afin de complexer l'amorceur et l'activateur. Néanmoins, la réaction réalisée sur le mélange hétérogène bien que retardée s'est avérée complète au bout de 35 minutes et l'opacité devient totale sur l'échantillon. De plus, les analyses calorimétriques réalisées en DSC montrent une T_f et une T_g comparables à un mélange homogène. Une augmentation de l'indice de polydispersité est sûrement attendue.

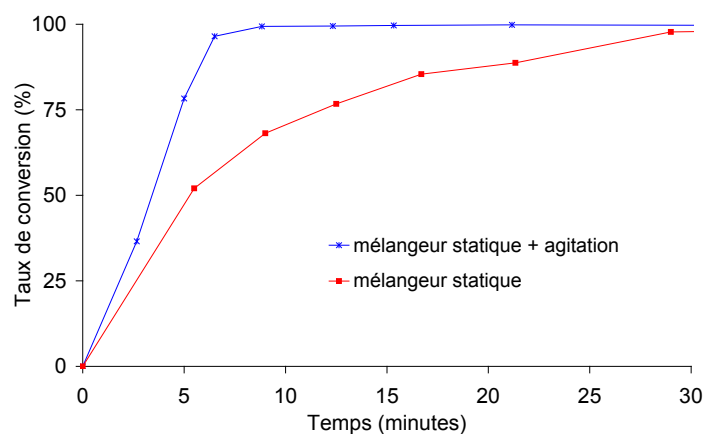


Figure 108 : Influence de la qualité du mélange sur la vitesse de réaction du PEA6 (isotherme 150°C)

Dans le cadre de cette thèse, tous les dosages ont été réalisés avec le mélangeur statique suivis d'une forte agitation du ballon ou de l'ampoule à décanter utilisé pour transvaser la matière dans les divers moules ou tubes à essais. Il est à noter que le procédé de rotomoulage induit une agitation supplémentaire en raison du brassage de la matière par la rotation du moule.

2.1.5 Influence de l'humidité

La présence d'humidité dans le moule, dans la doseuse ou dans la formulation est rédhibitoire pour la polymérisation anionique. En effet, le réactif de Grignard utilisé comme amorceur réagit très vite avec les espèces protonées comme l'eau (Figure 109). Une fois hydrolysé, l'amorceur est stabilisé et ne participe plus à la polymérisation.

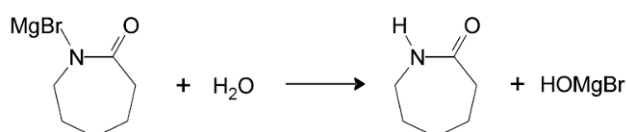


Figure 109 : Hydrolyse de l'amorceur organomagnésien en présence d'humidité

Si la formulation est exposée à l'humidité pendant le stockage des réactifs ou le procédé, l'amorceur bromomagnésien doit consommer l'humidité avant de pouvoir débiter la polymérisation. Cela induit un temps d'induction de la polymérisation et la diminution de la concentration en centres actifs. La concentration initiale en amorceur de notre formulation se trouve dans la gamme supérieure par rapport aux valeurs retrouvées dans la littérature car la polymérisation se produit avec une large surface exposée à l'air libre pendant le rotomoulage.

Afin d'évaluer l'influence de l'humidité sur la polymérisation, deux synthèses de PEA6 à 130°C ont été comparées avec un lot d'amorceur conditionné sous argon et une fin de lot placé une semaine à l'air libre (23°C, 50% RH). Le suivi thermique des deux synthèses est donné dans la Figure 110.

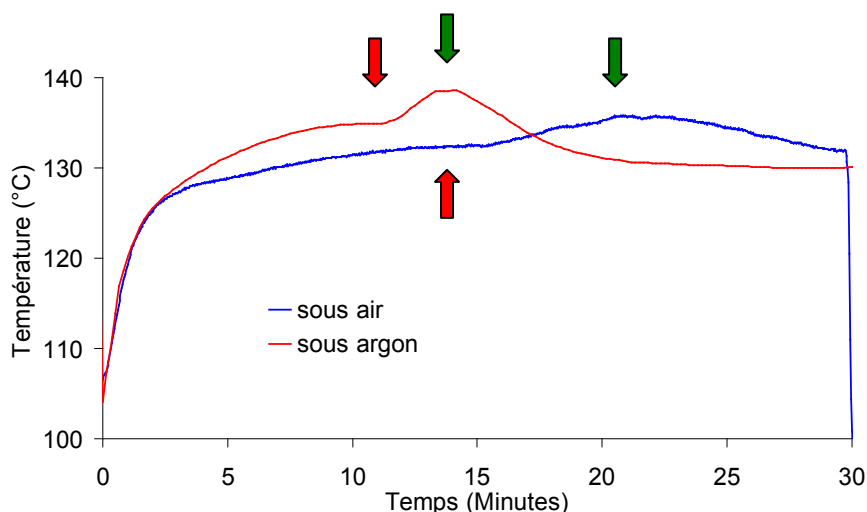


Figure 110 : Suivi thermique de la synthèse du PEA6 à 130°C suivant le conditionnement de l'amorceur

On observe un retard et une dispersion des deux exothermes de polymérisation et de cristallisation lorsque l'amorceur n'est pas conditionné dans une atmosphère sèche. Néanmoins, la réaction est totale au bout de 28 minutes (contre 17 minutes sous argon). L'absence de conditionnement des réactifs et notamment de l'amorceur est particulièrement néfaste pour la robustesse du procédé.

Un test de réactivité peut être réalisé de manière systématique afin de tester la qualité des lots d'amorceurs fournis. De nombreuses méthodes ont été décrites dans la littérature telles que le dosage avec des réactifs protiques anhydres tels que le menthol en présence d'un agent coloré. L'interaction des organomagnésiens avec la phénanthroline ou la 2,2'-bipyridine cause également un changement de couleur [KRA 06]. Ces méthodes de dosage n'ont pas été testées dans le cadre de cette thèse mais sont couramment employées dans l'industrie.

2.1.6 Suivi rhéologique

L'écoulement lors du procédé de rotomoulage est contrôlé par la viscosité dynamique de la formulation. Afin d'appréhender la processabilité du PEA6, un suivi rhéologique isotherme a été réalisé sur un rhéomètre ARES® en plans parallèles. Un montage Couette est généralement plus adapté à la mesure des faibles viscosités mais ne l'est plus pour la large gamme de viscosités traversées par les systèmes réactifs. Ainsi, la géométrie plan - plan reste la méthode la plus adaptée avec des plateaux usinés jetables.

Comme pour le suivi de la polymérisation, l'isotherme n'est pas strictement suivi lors de cette démarche. En effet, la matière met un certain temps à atteindre la température de consigne : moins d'une minute dans tous les cas étudiés. Les exothermes de polymérisation et de cristallisation sont quant à eux lissés par la machine grâce à un thermocouple placé au contact du plateau inférieur.

De nombreuses difficultés ont été mises en évidence pour ces formulations avec ce montage.

La première difficulté rencontrée est le choix du gap entre les plateaux. En effet, la faible tension de surface de la formulation (à 105°C en sortie de doseuse) par rapport à celle de l'aluminium dégraissé (préchauffé à la température de polymérisation) induit un excellent mouillage du plateau inférieur par la matière. Cette dernière tend ainsi à déborder pour des très faibles volumes. Ainsi, le gap maximum possiblement utilisable s'est limité à 500 μm .

L'ARES® possède deux capteurs de force évaluant le couple transmis au plateau supérieur par la matière à partir d'une déformation imposée au plateau inférieur. La plage de couples des 2 capteurs s'étend de 0,02 à 2 000 g.cm ce qui est relativement faible pour tout le domaine de viscosités traversé par ces systèmes réactifs. La méthode « multi wave ramp temperature » utilisée ici est caractérisée par plusieurs fréquences de sollicitations associées chacune à une déformation. La rampe de température imposée est de 0,0001°C/min à partir de la température de polymérisation afin de simuler une isotherme. Cette méthode est la seule sur ARES pouvant identifier clairement une non-linéarité (du montage ou de la matière) par la perte d'un signal newtonien. Cependant, elle ne permet pas d'adapter le gap ou la déformation au cours de l'essai ce qui constitue une autre difficulté.

Afin de reproduire le procédé, des vitesses de cisaillement faibles ont été choisies entre 1 et 50 rad/s. Ces faibles vitesses demandent des déformations très importantes (de 300 % à 10 % respectivement) afin de pouvoir mesurer les viscosités initiales. Cependant, ces mêmes déformations induisent une sortie du domaine linéaire aux fortes viscosités car les chaînes s'orientent dans la direction de la sollicitation. Un comportement non-newtonien est d'ailleurs observé au-delà de plusieurs centaines de Pa.s. Il est caractéristique d'une rhéofluidification : plus la fréquence de cisaillement augmente, plus la viscosité apparente diminue. La transition sol-gel n'est alors pas observée et G'' reste supérieur à G' pendant tout l'essai car l'adhésion entre la matière et le plateau n'est pas suffisante. Ces fortes déformations provoquent parfois à haute conversion un décollement brutal entre la matière et le plateau, phénomène aggravé par le retrait dû à la polymérisation et la cristallisation.

Le comportement à partir de la non-linéarité n'est donc pas exploitable. Cependant, seules les faibles viscosités nous intéressent pour le procédé car on peut considérer qu'au-delà de 100 Pa.s aucun écoulement n'est possible dans le moule en rotation. Ces fortes déformations imposées (limites maximales techniques de la machine) ne sont pas suffisantes pour mesurer sans bruit les plus faibles valeurs de viscosités rencontrées. Afin de palier à ce phénomène, le diamètre des plateaux a été augmenté passant de 25 à 35 puis 50 mm. Cette augmentation permet de déplacer la gamme de viscosités mesurables vers les faibles valeurs. Cependant, elle met en péril la réaction. En effet, plus le diamètre est important, plus le temps nécessaire à l'injection de matière sur le plateau augmente. Or, l'injection est réalisée avec le four ouvert et une mise en contact d'une grande surface de matière avec l'humidité de l'air ambiant. Ainsi, cette solution

n'est pas viable et n'a pas été retenue. Des plateaux de 25 mm ont donc été utilisés pour les résultats présentés dans cette thèse.

Les nombreuses difficultés rencontrées lors du suivi rhéologique ont limité le nombre de résultats exploitables. Le suivi rhéologique a été mené sur le PEA6 lors de sa transformation et est présenté dans la Figure 111 pour quatre températures de synthèse.

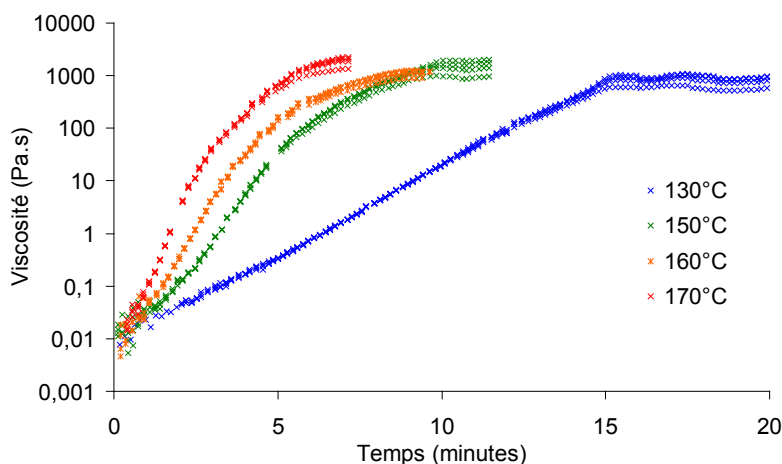


Figure 111 : Suivi rhéologique isotherme de la synthèse du PEA6 à différentes températures

Au début de la réaction G'' est largement supérieur à G' pour les quatre fréquences étudiées (1, 5, 10 et 50 rad/s) mais leur différence s'atténue jusqu'à la non-linéarité. Cela s'explique par le fait que les précurseurs sont liquides et possèdent un comportement visqueux pur ($G'=0$) alors que le polymère en formation possède un comportement viscoélastique pour lequel G' augmente avec la masse molaire. Ce comportement se traduit par une augmentation de la viscosité dynamique complexe représentée sur la Figure 111.

La viscosité initiale est très faible et est noyée dans le bruit de l'analyse. Elle est estimée de $5 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-2} Pa.s suivant la température de consigne. La viscosité possède une évolution strictement croissante newtonienne dans tout le domaine de processabilité. Ainsi, la géométrie complexe du moule induisant des différences locales de vitesse de cisaillement n'induit aucune modification de la viscosité apparente. Comme il a été montré dans l'étude cinétique, l'augmentation de viscosité est d'autant plus brutale que la température est élevée.

2.1.7 Bilan

Le PEA6 et le PA6 ont été synthétisés en conditions modèles représentatives du procédé de rotomoulage. La convolution des phénomènes de polymérisation et de cristallisation a été mise en évidence par un suivi thermique de leur exothermie. Les cinétiques de ces transformations ont été déterminées lors d'une analyse discrète par calorimétrie différentielle et thermogravimétrie. L'influence des conditions opératoires telles que la température, le volume réactionnel, le mode de mélange ont été évaluées.

Ainsi, la polymérisation s'accélère avec la température ainsi que la qualité de mélange et ralentit avec l'humidité et le volume réactionnel. La CLO est susceptible d'amorcer la polymérisation anionique ainsi la vitesse de polymérisation au départ est bien plus élevée pour le PEA6 au détriment d'un indice de polydispersité plus élevé. La réaction est totale et robuste entre 140 et 160°C pour les deux polymères.

La vitesse de cristallisation est fortement influencée d'une part par la force motrice thermodynamique laquelle augmente avec la surfusion et d'autre part la mobilité moléculaire qui diminue avec la température. Ainsi, il existe une température optimale pour obtenir une vitesse de cristallisation maximale. La surfusion étant plus faible pour le PEA6, sa cristallisation est bien moins rapide que pour le PA6.

Les premiers essais rhéologiques ont montré l'influence de la polymérisation sur l'évolution de la viscosité. Ainsi, plus la température est élevée, plus l'augmentation de viscosité est rapide.

2.2 Caractérisation rhéocinétique en régime anisotherme des systèmes époxy-amine

Les thermodurcissables sont des polymères dont la processabilité est plus critique en raison de l'infusibilité de ces matériaux. En effet, toute pièce défectueuse ne peut plus être retransformée ni recyclée. Afin de pouvoir appréhender la processabilité de nos formulations époxy par rotomoulage, un suivi rhéocinétique a été mené ex situ sur chacune. Le procédé de rotomoulage induit un fort effet de masse de l'exothermie en raison de la flaque formée à faible viscosité et la faible capacité de l'air interne et du moule à extraire la chaleur. Ainsi, pour simuler cette exothermie, le suivi rhéocinétique est réalisé en régime anisotherme lors d'une rampe de température linéaire.

Les suivis cinétiques sont réalisés en calorimétrie différentielle à 10°C/min de -70 à 250°C sous argon. Cette rampe de vitesse classique a été choisie afin de pouvoir comparer les T_{g_0} (1^{er} passage) et les T_{g_∞} (2^{ème} passage) à la littérature. L'exotherme de polymérisation est intégré au dessus de la ligne de base afin d'évaluer la conversion acquise au cours de la rampe de température.

Les suivis rhéologiques sont menés sur un rhéomètre à déformation contrôlée en géométrie plan-plan à partir de la température ambiante jusqu'à saturation du capteur. Une rampe de 10°C/min provoque un minimum de viscosité très bas et une remontée très brutale avant le gel. Peu de points sont alors acquis entre ce minimum de viscosité et le gel avant saturation du capteur. Cette rampe a donc été diminuée à 5°C/min pour laquelle le minimum de viscosité est plus élevé et la hausse de viscosité moins rapide.

Cette différence de rampes entre le suivi cinétique et rhéologique ne permet pas de déterminer la conversion au gel. Cependant, cette dernière peut très bien être obtenue par l'équation de Macosko Miller [MIL 76].

Le but de ce travail n'est pas de rendre compte des mécanismes réactionnels ou de modéliser les rhéocinétiques de polymérisation mais d'établir des relations entre les structures et la processabilité. Ainsi, la rhéocinétique des formulations a été étudiée en faisant varier les structures chimiques des résines, des durcisseurs et des additifs.

2.2.1 Influence du prépolymère époxy

La structure chimique de la résine époxy est le premier facteur étudié sur l'influence de la rhéocinétique de la polymérisation. Les propriétés chimiques et rhéologiques de ces résines sont données dans le Tableau 44.

Résine	Type	Fonctionnalité	Masse équivalente (g/eq)	Viscosité à 25°C (mPa.s)	Viscosité à 75°C (mPa.s)
DER 332	DGEBA	2	173	5 000	80
DER 331	DGEBA	2	186	12 500	150
DER 354	DGEBA	2	171	4000	40
DEN 431	Novolaque	2,7	175	30 000	150
DER 732	Aliphatique	2	323	65	< 10

Tableau 44 : Propriétés chimiques et rhéologiques des résines époxy

Quelque soit le prépolymère époxy, leur viscosité diminue avec la température. En effet, l'agitation thermique diminue les interactions entre les molécules et donc le frottement possible entre les différentes couches. De plus, de grandes différences de viscosité sont notées entre les résines. Pour les résines de type DGEBA (DER 331 et DER 332), une augmentation de la masse molaire va de paire avec une hausse de la viscosité comme il a été constaté dans la littérature sur la Figure 24. A masse molaire quasi-équivalente, la DER 332 est plus visqueuse que la DER 354 car la DGEBA possède 2 groupements méthyle supplémentaires par rapport à la DGEBF ce qui induit un effet stérique.

La DEN 431 est une résine novolaque de très haute viscosité en raison de sa structure aromatique rigide. Elle forme des réseaux denses et fragiles avec une T_g très élevée et a donc été exclue de l'étude rhéocinétique. La DER 732 possède quant à elle, une très faible viscosité en raison des nombreuses fonctions éther présentes sur sa longue chaîne aliphatique. Elle induit des réseaux peu résistants à trop faibles T_g . Elle a aussi été éliminée pour l'application.

Les résines DER 332, 331 et 354 ont été mélangées à un durcisseur de référence : la MXDA en conditions stoechiométriques. Les propriétés de chaque mélange analysé en DSC et sur rhéomètre sont données dans le Tableau 45.

Résine	Rapport massique époxy / amine	Viscosité initiale à 25°C (mPa.s)	Enthalpie de réaction (J/g)
DER 331	186 / 34	1 800	510
DER 332	173 / 34	600	510
DER 354	171 / 34	600	510

Tableau 45 : Enthalpie de réaction et viscosité initiale des résines réticulées avec la MXDA

Bien que la proportion massique en MXDA soit faible à la stoechiométrie, sa très faible viscosité (7 mPa.s à 25°C) affecte nettement la viscosité initiale (η_0) des mélanges. Les enthalpies de réaction mesurées sont identiques pour les trois résines en raison de leur structure proche. Les valeurs sont très élevées et justifient que l'on ne puisse négliger l'exothermie de la réaction lors du procédé et pour l'analyse ex situ. La Figure 112 illustre les suivis cinétique en DSC (10°C/min) et rhéologique sur rhéomètre (5°C/min).

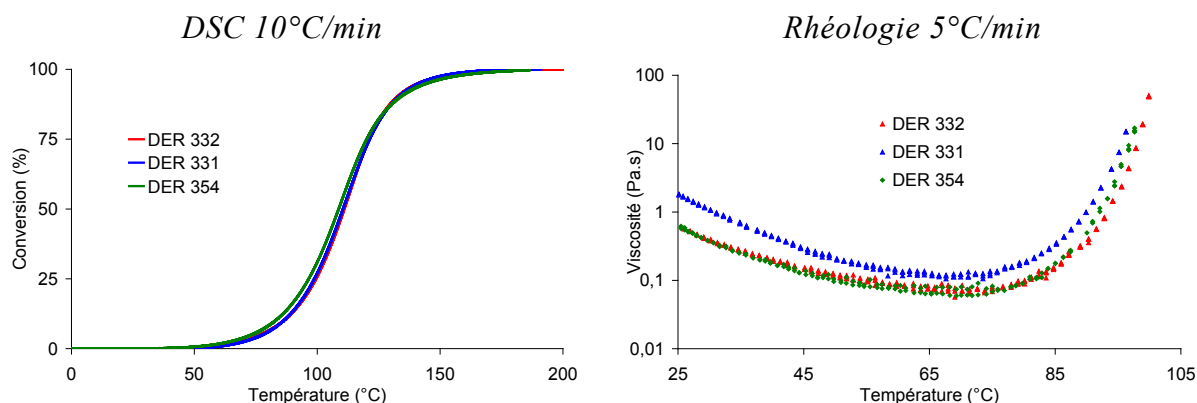


Figure 112 : Suivi rhéocinétique de la résine époxy (DER 331 ou 332 ou 354) + MXDA

Les réactivités de la DER 331, 332 et 354 sont quasiment identiques ce qui s'explique par le fait que ces 3 résines ont des structures et des masses molaires très proches. La seule différence effective est celle de la viscosité légèrement plus élevée pour la DER 331 de plus haute masse molaire. De manière générale, la viscosité n'a pas d'influence

sur la réactivité en dessous de la T_g du système ce qui est confirmé par les temps de gel quasiment identiques des trois systèmes réactifs.

Pour être représentatif du procédé, la rampe de température imposée pendant le suivi rhéologique induit une diminution initiale de la viscosité avec la température puis une augmentation lorsque la hausse des masses molaires devient l'influence majoritaire. Plus la rampe de température augmente, plus la viscosité minimale est basse et plus la remontée de viscosité est brutale. Ce comportement est particulièrement critique lors du procédé de rotomoulage. En effet, la forte exothermie de la réaction est susceptible de diminuer la viscosité de la formulation provoquant une diminution de l'épaisseur répartie sur les parois pouvant aller jusqu'au démouillage complet. La matière forme alors une flaque au fond du moule très sensible à l'effet de masse à cause du faible ratio surface sur volume. La viscosité peut alors remonter trop rapidement pour que la matière ait le temps nécessaire de se répartir sur les parois avant le gel.

Le suivi rhéologique met en avant l'écoulement newtonien des formulations avant le gel. En effet, bien que l'analyse soit multifréquentielle (1, 5, 10 et 50 rad/s), une viscosité unique est mesurée à chaque point. Ce comportement newtonien avant le gel a été retrouvé sur toutes les formulations époxy non modifiées.

Pour la suite de l'étude, seule la résine DGEBA DER 332 a été employée d'une part car elle est plus visqueuse et moins coûteuse que la DGEBA DER 354 et d'autre part car elle possède une masse molaire plus faible que la DGEBA DER 331. Une faible masse molaire facilite la miscibilité initiale des additifs étudiés par la suite et diminue la perméation à l'hydrogène.

2.2.2 Influence du durcisseur

La même démarche a été adoptée sur le choix du durcisseur. Six durcisseurs ont donc été copolymérisés avec la résine DGEBA DER 332 dans les conditions stoechiométriques. Les propriétés de chacun de ces mélanges sont données dans le Tableau 46 et le suivi rhéocinétique est présenté dans la Figure 113.

Nom	Durcisseur			DER 332 + durcisseur	
	M. eq (g/eq)	Fonct	η à 25°C (mPa.s)	η_0 à 25°C (mPa.s)	ΔH (J/g)
MXDA	34	4	7	600	510
Jeffamine EDR 148	37	4	8	250	430
Jeffamine D400	113	4	26	200	370
Jeffamine T403	81	5,3	6	850	350
Jeffamine D2000	490	4	260	500	140
Versamid 140	97	nc	30 000	5 000	300

Tableau 46 : Propriétés des mélanges DGEBA DER 332 + durcisseur

Excepté le Versamid 140, les durcisseurs présentent tous une viscosité (η) notablement inférieure à celle de la résine époxy. Ainsi, de fortes différences de viscosités initiales sont observées en raison notamment de leurs proportions stoechiométriques variables dans la résine.

Le Tableau 46 met aussi en évidence que l'enthalpie de réaction (ΔH) tend à être plus élevée quand la masse équivalente du durcisseur est faible. Cela s'explique par le fait que plus cette masse est faible, plus la concentration en espèces réactives est élevée

dans la formulation initiale. Un écart à cette hypothèse s'explique par un mécanisme réactionnel différent (différence de réactivité d'une fonction amine, étherification ou catalyse par des impuretés).

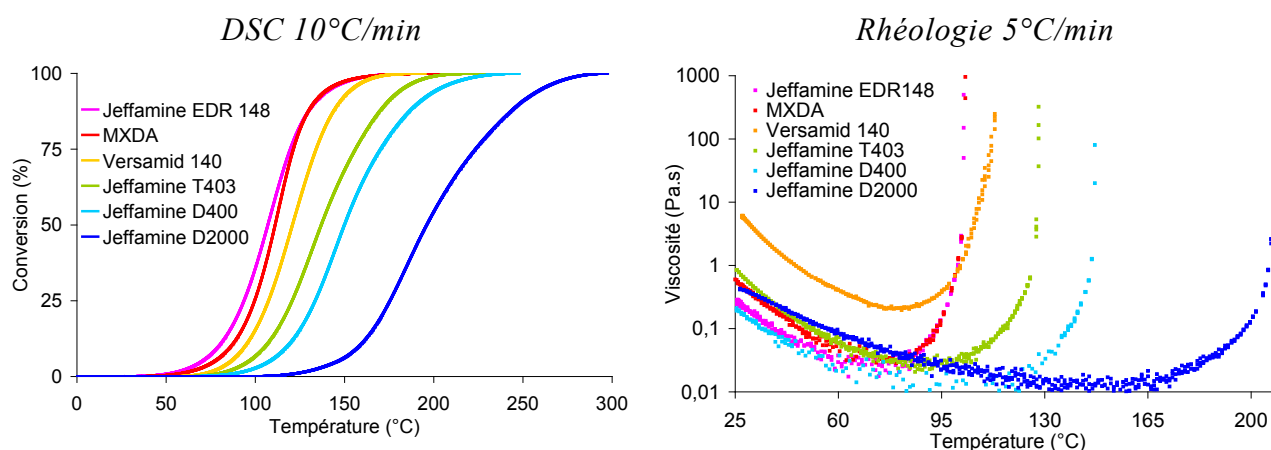


Figure 113 : Influence du durcisseur sur la rhéocinétique (résine DER 332)

Le suivi du taux de conversion à 10°C/min de toutes ces formulations présenté sur la Figure 113 met en évidence que les systèmes se distinguent fortement par leur réactivité. Le classement décroissant des durcisseurs selon leur réactivité fait apparaître en 1^{er} la Jeffamine EDR 148, la MXDA, le Versamid 140, la Jeffamine T403, la D400 et enfin la D2000. Malgré le changement de rampe de température sur l'analyse rhéologique, l'ordre de réactivité des formulations est maintenu car les conversions au gel sont proches les unes des autres. Pour tous les durcisseurs de fonctionnalité égale à 4, la conversion au gel est de 0,58 d'après l'équation de Macosko Miller. Pour la Jeffamine T403, laquelle possède une fonctionnalité moyenne de 5,3, la gélification est attendue à plus faible conversion ($\alpha_{gel}=48\%$).

La Jeffamine D2000 est une molécule très longue ($M \sim 2000$ g/mol) avec ses fonctions réactives en fins de chaîne. Elle demande donc une agitation moléculaire importante pour augmenter la probabilité que l'amine se trouve à la distance interatomique d'un cycle oxyrane. Ainsi, la réaction nécessite une énergie d'activation élevée se traduisant par une haute température de réaction (minimum 115°C). Bien que la viscosité initiale ne soit pas faible, l'absence de réactivité de la formulation induit une viscosité minimale très basse et une remontée très lente.

De même, la Jeffamine D400 plus longue et plus encombrée que la Jeffamine EDR 148 possède donc une réactivité plus faible. Bien que la Jeffamine D400 possède une viscosité plus élevée, sa proportion avec la résine est plus importante et se traduit par une viscosité initiale de la formulation réactive plus faible.

La MXDA et la Jeffamine EDR148 ont des réactivités très proches car ce sont des polyamines courtes et sans ramification. La seule différence entre les deux se situe au niveau de la viscosité initiale en mélange avec la résine. En effet, bien que la viscosité des deux durcisseurs soit proche, la masse équivalente plus faible de la MXDA permet de limiter sa proportion dans la résine et ainsi sa plastification.

Une version oligomérisée de la MXDA par réaction avec l'épichlorhydrine existe commercialement. Elle se présente sous forme d'un liquide visqueux avec une plus faible tension de vapeur et une toxicité nettement amoindrie. Cette version n'aura pas été testée au cours de cette thèse en raison de son indisponibilité commerciale en petit

conditionnement. Néanmoins elle représente une solution potentielle car elle diminue l'exothermie de réaction et est bien plus visqueuse. Sa plus haute masse équivalente induit une masse entre noeuds plus élevée pouvant augmenter la diffusion de l'hydrogène. Néanmoins, l'oligomérisation induit la présence de fonctions hydroxyles sur le durcisseur permettant d'abaisser la solubilité du gaz apolaire.

Le Versamid 140 présente une cinétique de réaction comprise entre celle de la MXDA et de la Jeffamine T403 mais une viscosité largement supérieure à tous les autres durcisseurs. Il est de plus le seul durcisseur induisant un comportement rhéofluidifiant avant le gel. La miscibilité acquise en cours de réaction entre le Versamid 140 et la résine ne se manifeste ni sur l'évolution de la conversion ni sur celle de la viscosité. Néanmoins, cette non-miscibilité initiale induit un manque de reproductibilité de la rhéocinétique de la formulation. Cela a pu être mis en évidence notamment près du gel par cinq essais identiques réalisés à 5°C/min (Figure 112).

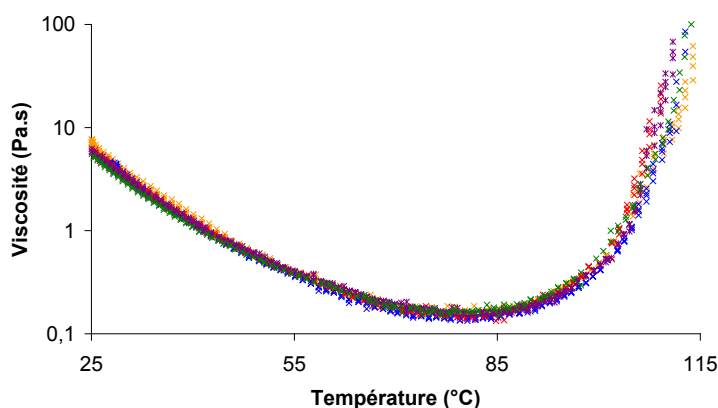


Figure 114 : Suivi rhéocinétique DER 332 Versamid 140 à 5°C/min (superposition de cinq essais répétés)

Le choix du durcisseur s'avère crucial pour la processabilité en raison d'une évolution rhéocinétique très variable. Le Versamid 140 est le seul durcisseur testé qui possède le meilleur comportement avec une combinaison des trois qualités nécessaires : une viscosité initiale et minimale élevées ainsi qu'une forte réactivité avec une faible exothermie. Pour tous les autres durcisseurs, la processabilité est plus critique avec parfois une cumulation des difficultés notamment pour la MXDA peu visqueuse et très exothermique.

2.2.3 Influence de l'ajout d'un diluant réactif

L'ajout d'un diluant réactif de plus grande masse molaire permet de diminuer la rigidité du matériau via une diminution de T_g et d'augmenter l'allongement à rupture. L'influence de ce diluant sur la rhéocinétique a été investiguée avec le même système étudié précédemment : DER 332 MXDA / Jeffamine D2000. La Figure 115 montre le suivi cinétique en DSC à 10°C/min et le suivi rhéologique à 5°C/min suivant la proportion molaire respective de chaque durcisseur.

On observe que plus la proportion en Jeffamine augmente par rapport à la MXDA, plus la réaction est lente. La forte masse molaire entre les fonctions amine de la Jeffamine explique l'effet de dilution sur la réaction. Cette dilution est confirmée par les valeurs décroissantes de l'exothermie de polymérisation (Tableau 47).

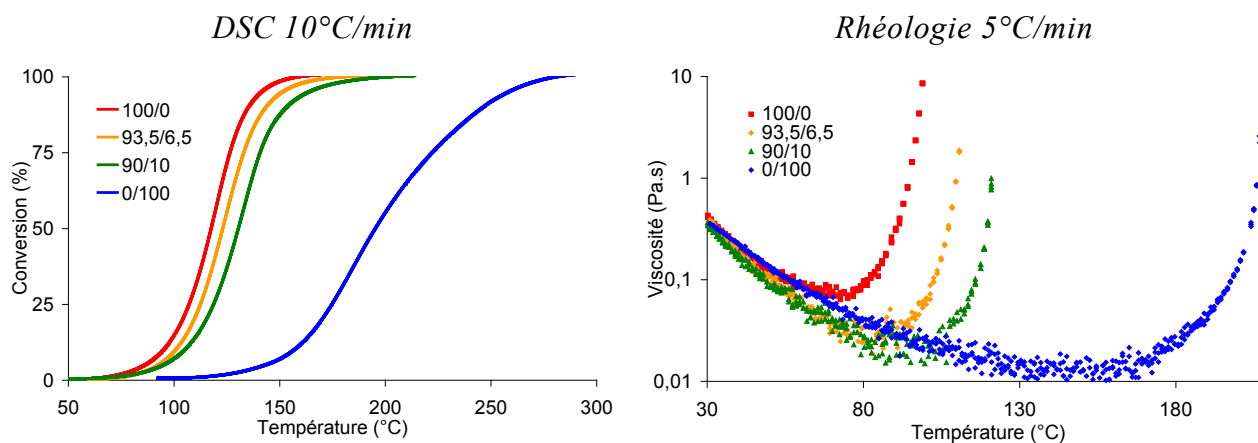


Figure 115 : Influence de la fraction molaire en MXDA/Jeffamine D2000 sur la rhéocinétique de la réaction avec la DER 332

Fractions molaires (massiques) en durcisseur		ΔH (J/g)
MXDA	Jeffamine D-2000	
100 % (100%)	0 % (0%)	510
93,5% (50%)	6,5% (50%)	440
90 % (24%)	10 % (76 %)	360
0 % (0%)	100 % (100%)	140

Tableau 47 : Enthalpie de polymérisation des formulations DER 332 MXDA/Jeffamine D2000

L'enthalpie de polymérisation à 100 % de Jeffamine D2000 s'avère faible par rapport à la littérature. En effet, Garcia [GAR 02] donne une valeur de 160 J/g. Cet écart peut être lié à la très faible réactivité de cette Jeffamine. Ainsi sur le thermogramme DSC, l'exotherme de faible amplitude ne revient pas complètement à la ligne de base et diminue ainsi la valeur mesurée.

Le suivi rhéologique montre que la viscosité initiale est peu influencée par les proportions en durcisseurs. La plus haute proportion massique en Jeffamine est compensée par sa plus haute viscosité par rapport à la MXDA ($\eta_{MXDA} = 7$ mPa.s et $\eta_{Jeff D2000} = 260$ mPa.s).

Si les propriétés physico-chimiques étudiées dans le chapitre précédent tendent à dépendre des proportions massiques en chaque durcisseur, la rhéocinétique de polymérisation suit quant à elle les proportions molaires. En effet, à 90% de MXDA / 10% de Jeffamine D2000 en proportions molaires équivalent à 24% / 76% en proportions massiques, la réactivité est très proche de 100% de MXDA.

L'effet de dilution provoque en revanche un retard de l'activation de la réaction. Ainsi, la viscosité minimale est d'autant plus faible que le taux en diluant augmente. Ce phénomène couplé à un mauvais contrôle de la morphologie sont deux points bloquants pour l'utilisation d'un diluant réactif pour l'application.

2.2.4 Influence de l'avancement de la réaction par prépolymérisation

L'état de l'art sur le procédé a montré que la bonne processabilité d'une formulation requiert la dispersion rapide de la flaque sur les parois du moule. Deux circonstances

favorisent la persistance de cette flaque : une viscosité faible du système initial empêchant l'adhésion sur la paroi et une forte exothermie diminuant la viscosité et augmentant la brutalité de la gélification. Une avancée de la réaction chimique avant le procédé par prépolymérisation permet de minimiser ces deux aspects simultanément.

Cette solution a été étudiée avec nos formulations en prépolymérisant un précurseur en excès puis en polymérisant la quantité restante lors du procédé. Le protocole employé comprend quatre étapes :

- Dosage du 1^{er} mélange appelé « mère » : précurseur 1 en quantité partielle $M1_A$ avec le précurseur 2 en excès ($M2$). Le précurseur 1 peut être soit la résine soit le durcisseur.
- Polymérisation complète du mélange « mère » dans un pot hermétiquement fermé afin de prévenir l'évaporation du précurseur en excès. Cette polymérisation est analysée en DSC à 10°C/min pour connaître sa Tg_0 et sa Tg_∞ .
- Dosage du mélange appelé « fille » comprenant la totalité du mélange « mère » polymérisé avec le précurseur 1 en quantité $M1_B$ telles que $M1_A + M1_B$ correspondent avec $M2$ aux conditions stœchiométriques. Le taux de prépolymérisation correspond au taux d'avancement de la 1^{ère} réaction soit $A / (A+B)$
- Polymérisation du mélange « fille » suivie en DSC à 10°C/min (à partir de -70°C) et par rhéologie à 5°C/min (à partir de 25°C). Cette réaction « fille » est celle qui correspond au procédé de rotomoulage.

La prépolymérisation a été testée sur la formulation DER 332 + MXDA. Les données thermiques des réactions "mère" et "fille" pour plusieurs taux de prépolymérisation sont récapitulées dans le Tableau 48. Le suivi rhéocinétique de la réaction "fille" est présenté dans la Figure 116.

Prépolymérisation		Mélange « mère »		Mélange « fille »	
Précurseur 1	Taux	Tg_0 (°C)	Tg_∞ (°C)	Tg_0 (°C)	ΔH (J/g)
MXDA	0%	$Tg_{DER332} = -20$		-47	510
	10%	-22	-13	-31	470
	20%	-27	-4	-16	360
	30%	-29	6	Non homogène	
DER 332	0%	$Tg_{théorique\ MXDA} = -126$		-47	510
	10%	MXDA solide	-48	-29	470
	20%	MXDA solide	-6	-19	360
	30%	MXDA solide	26	Impossible à mélanger	

Tableau 48 : Evolution des propriétés des mélanges « mère » et « fille » lors de la prépolymérisation de la formulation DER 332 - MXDA

Lorsque le précurseur 1 est la MXDA, la réaction "mère" consiste à prépolymériser la DGEBA avec l'amine en défaut. Plus le taux en MXDA est important, plus la Tg_0 du mélange "mère" diminue par dilution (loi de Fox) et plus la Tg_∞ augmente due à la hausse de la masse molaire. Une fois que le mélange "mère" est totalement polymérisé, la MXDA restante ($M1_B$) est rajoutée pour atteindre les conditions stoechiométriques. La Tg_0 du mélange "fille" est donc plus faible que la Tg_∞ du mélange "mère" par effet de dilution car la Tg théorique de la MXDA est très faible. L'enthalpie de polymérisation de la réaction "fille" est d'autant plus faible que le taux de prépolymérisation est élevé. Quelque soit le précurseur prépolymérisé, l'enthalpie est identique pour un même taux de prépolymérisation.

La $T_{g\infty}$ du mélange "fille" est toujours proche de 126°C quelque soit la prépolymérisation effectuée attestant que la prépolymérisation ne modifie pas le réseau chimique synthétisé ni ses propriétés. L'exception se trouve à 30% de prépolymérisation pour laquelle la $T_{g\infty}$ du mélange fille est inférieure à 100°C. Ce mélange fille n'est pas homogène en raison de microgels dans le mélange "mère".

Lorsque le précurseur 1 est la DGEBA, c'est la MXDA qui est prépolymérisée en excès. Cependant, la DGEBA n'est pas entièrement miscible à basse température dans les fortes concentrations en MXDA. Ainsi lors de l'analyse DSC du mélange "mère" à partir de -70°C, la MXDA cristallise ($T_f=14^\circ\text{C}$). Ainsi, la T_{g0} du mélange "mère" n'a pas pu être étudiée. Néanmoins, le mélange "mère" a été polymérisé à haute température pour toujours rester en conditions miscibles. Une fois polymérisé, le mélange "mère" ne cristallise plus, bien que la MXDA soit en excès. Ainsi, la miscibilité devient totale et la $T_{g\infty}$ est donc parfaitement mesurable en DSC. Cette dernière augmente très rapidement lors de la prépolymérisation en raison de la forte fonctionnalité de la MXDA et de la haute masse molaire de la DGEBA. A partir de 30% de prépolymérisation, le mélange "mère" est vitrifié, le mélange n'est alors plus possible avec le reste de la DGEBA.

A un taux de prépolymérisation identique, les mélanges "filles" tendent à avoir les mêmes T_{g0} quelque soit le précurseur prépolymérisé. De même, les viscosités des mélanges "filles" sont quasiment identiques si l'on regarde la Figure 116. En raison de l'augmentation des masses molaires, plus la T_g est élevée, plus la viscosité est élevée. Ainsi, quasiment une décade de viscosités est atteinte tous les 10% de prépolymérisation. On observe que plus la réaction a été avancée par prépolymérisation, plus elle débute à basse température. Cela s'explique par la présence des fonctions hydroxyle créées pendant la réaction "mère" catalysant la réaction "fille" et diminuant ainsi l'énergie d'activation nécessaire.

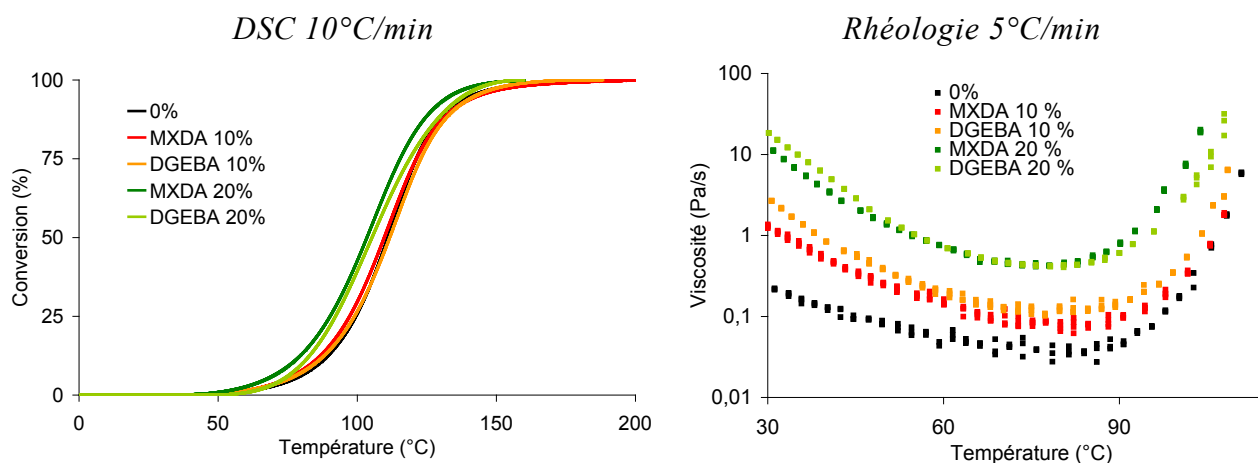


Figure 116 : Suivi rhéocinétique de la formulation DER 332 MXDA prépolymérisée

La même démarche a été adoptée sur la formulation DER 332 Jeffamine D400. Dans ce cas, la Jeffamine D400 n'a été étudiée qu'en défaut pour éviter son oxydation ou son évaporation en température lors de sa prépolymérisation en excès. Les données thermiques des mélanges « mère » et « fille » récapitulées dans le Tableau 49 suivent la même évolution que dans le cas précédent. De même, on observe une augmentation de la vitesse de réaction avec la prépolymérisation en raison de la catalyse par les fonctions hydroxyles formées lors de la première étape (Figure 117). La faible $T_{g\infty}$ du système (45°C), permet d'obtenir des mélanges « mères » non vitrifiés jusqu'à plus de 30% de prépolymérisation.

Prépolymérisation		Mélange mère		Mélange fille	
Précurseur 1	Taux	Tg ₀ (°C)	Tg _∞ (°C)	Tg ₀ (°C)	ΔH (J/g)
	0%	Tg _{DER332} = -20		-57	430
Jeffamine D400	10%	-27	-13	-48	340
	20%	-32	-9	-41	300
	30%	-37	-1	-30	240

Tg_{Jeffamine D400} = -97°C

Tableau 49 : Evolution des propriétés des mélanges mère et fille lors de la prépolymérisation de la formulation DER 332 – Jeffamine D400

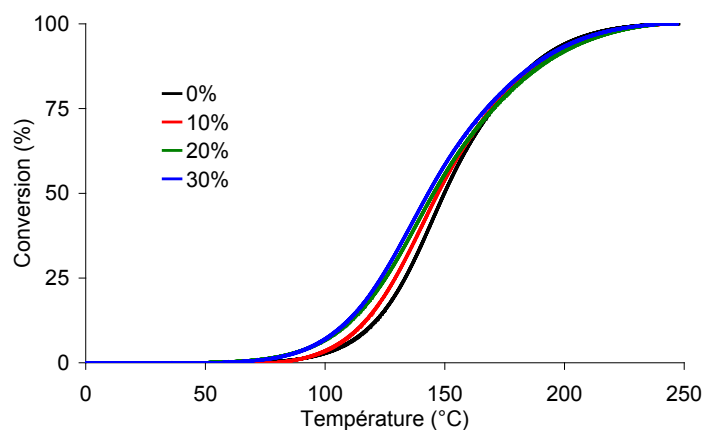


Figure 117 : Suivi cinétique de la formulation DER 332 Jeffamine D400 suivant le taux en prépolymérisation

La prépolymérisation est d'après cette étude une bonne méthode pour le rotomoulage afin d'augmenter la viscosité minimale et diminuer l'exothermie. Néanmoins, elle est limitée par l'augmentation de Tg du mélange « mère » qui augmente très fortement sa viscosité pouvant empêcher la réalisation homogène du mélange « fille » à basse température. Une solution possible serait de prépolymériser les deux précurseurs en même temps et non plus un seul. Ainsi le taux final de prépolymérisation serait la somme des deux. Cependant, il n'est pas conseillé de prépolymériser la DGEBA avec l'amine en excès notamment la MXDA car cette dernière est toxique et volatile.

2.2.5 Influence de l'ajout des additifs

Le chapitre précédent a montré l'influence de l'ajout d'additifs dans la formulation sur les propriétés physico-chimiques des époxy. Cependant, ces additifs sont des polymères de haute masse molaire lesquels induisent des modifications rhéocinétiques lors de la polymérisation. Afin de quantifier cette influence et d'évaluer leur pertinence pour notre application, la rhéocinétique de toutes les formulations modifiées ont été étudiées en fonction de la structure chimique de l'additif et de ses proportions.

2.2.5.1 PMMA

Le PMMA est le premier additif introduit dans la résine DGEBA DER 332. A 10 pcr, il provoque une augmentation d'une décade de la viscosité quelque soit la température (Figure 118). Cette augmentation provient de la miscibilité totale du PMMA dans la résine époxy. Cette décade d'écart persiste lors de l'ajout des durcisseurs à température ambiante (mélange réactif initial).

Lors de la montée en température à 5°C/min par rhéologie, une chute parallèle de la viscosité liée à l'effet fortement thermofluidifiant de la DGEBA est observée. Malgré la haute masse molaire du PMMA, le comportement rhéologique des mélanges est quasiment newtonien. Un comportement faiblement rhéofluidifiant est cependant observé à faible température dans le système DGEBA Versamid 140. La séparation de phase attendue lors de la réaction pour les trois durcisseurs se manifeste par l'apparition d'un comportement légèrement rhéofluidifiant avant le gel.

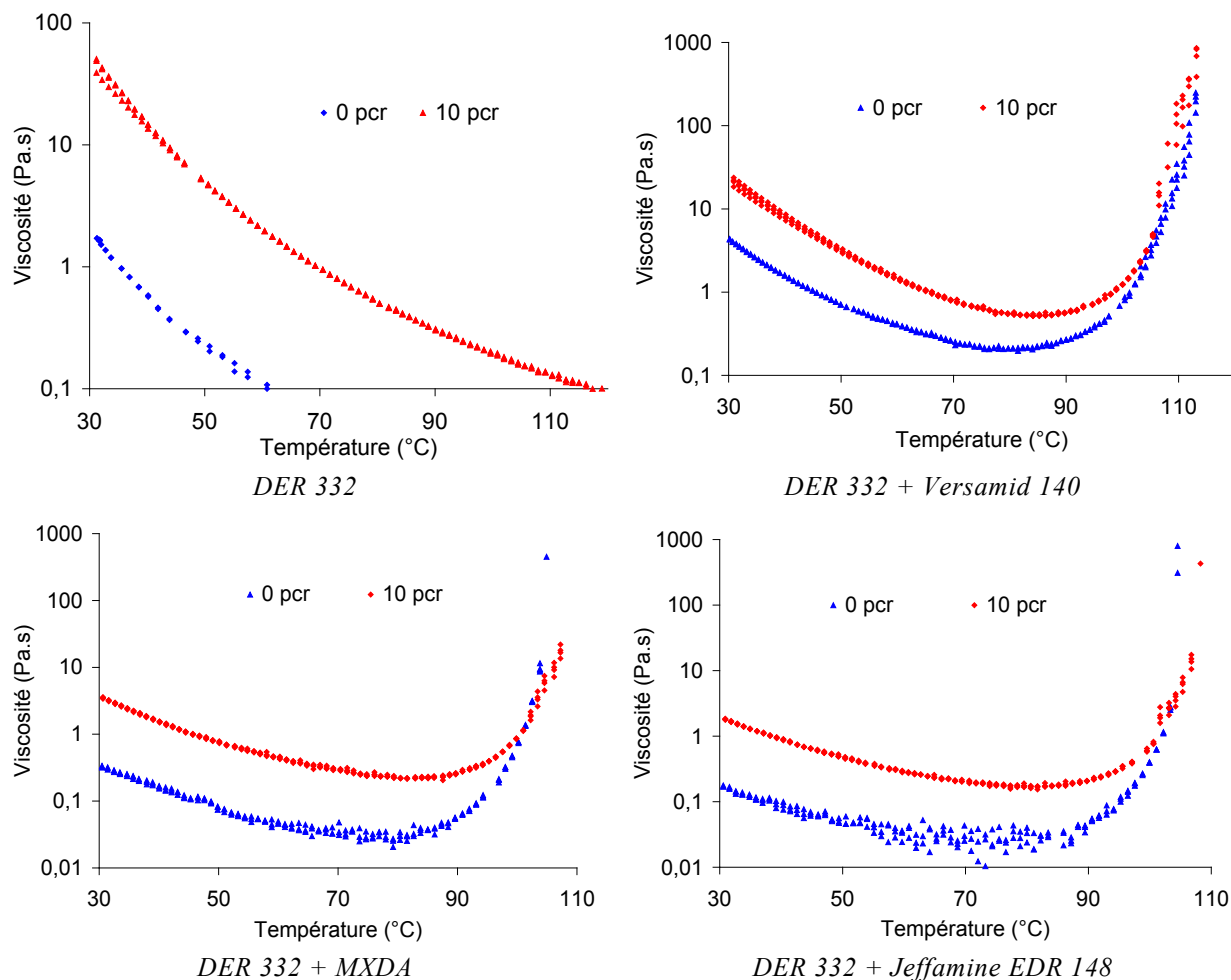


Figure 118 : Influence de la présence de 10 pcr de PMMA sur la viscosité de la résine DER 332 et sur les systèmes DER 332 + durcisseur

Le parallélisme des viscosités (en logarithme) entre les formulations avec et sans PMMA est perdu lors de l'avancée de la réaction chimique. En effet, l'analyse DSC à 10°C/min (Figure 119) montre un effet de dilution de la réactivité des formulations DER 332 + MXDA et Jeffamine EDR 148. Cette dilution des espèces réactives se traduit par un retard de la gélification. Ainsi, la remontée de la viscosité est moins brutale. Pour la formulation à base de Versamid 140, la réactivité ne semble pas affectée par l'additif. Ainsi les temps de gel restent relativement proches et le parallélisme est quasiment respecté pour le suivi rhéologique et cinétique.

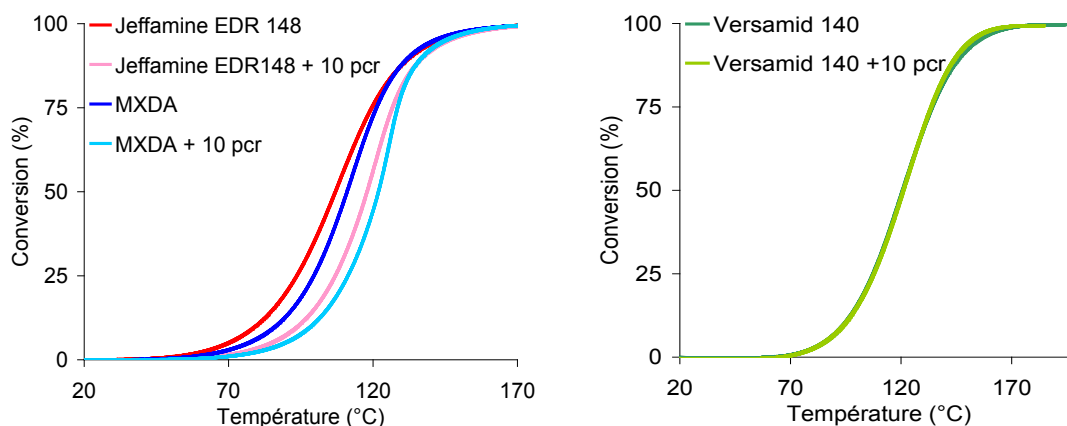


Figure 119 : Suivi cinétique des formulations DER 332+ durcisseur modifié avec 10 pcr de PMMA (DSC 10°C/min)

Au-delà des performances mécaniques, l'ajout d'un additif non réactif dans la formulation possède trois avantages pour le procédé :

- La viscosité minimale est augmentée.
- La remontée de la viscosité avant le gel est plus lente par effet de dilution.
- L'exothermie de la réaction est diluée par le volume de l'additif.

Ces phénomènes avaient également été considérés dans la thèse de Mounif [MOU 08] lors de la modélisation du rotomoulage réactif d'un époxy (DGEBA + IPDA) modifié par le PMMA.

2.2.5.2 PEI

Le polyétherimide est le second thermoplastique étudié comme additif dans nos formulations. Le polymère a été dissout dans la résine DER 332 en phase solvantée par le dichlorométhane. Une fois le solvant éliminé par Rotavap®, la viscosité de la résine modifiée est analysée en géométrie plan-plan en fonction de la température (Figure 120).

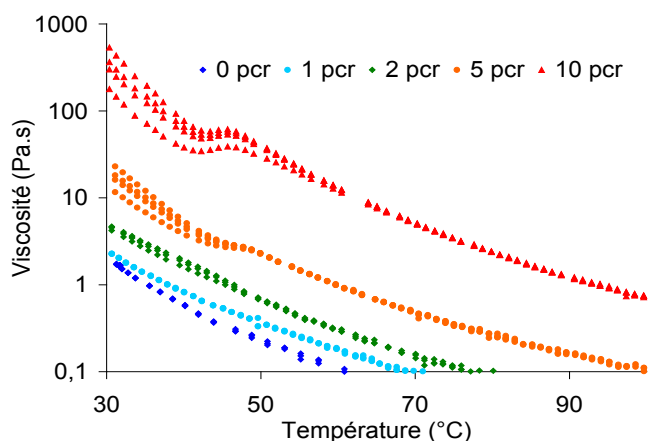


Figure 120 : Influence du taux en PEI sur la viscosité de la résine DER 332 en fonction de la température

Une augmentation de la viscosité est observée avec la proportion en PEI. La hausse de viscosité est d'environ 2 décades à 10 pcr alors qu'elle n'était que d'une décade pour le PMMA. Cette différence ne peut pas provenir de la masse molaire des chaînes car le PMMA est près de deux fois plus importante que le PEI ($M_n=46$ kg/mol pour le PMMA contre $M_n=26$ kg/mol pour le PEI). Des interactions spécifiques entre les comonomères

et le PEI sont vraisemblablement à mettre en cause compte tenu de leur structure chimique voisine.

Un comportement rhéofluidifiant est observé à faible température pour les forts taux en PEI et disparaît au dessus de l'UCST lors de la solubilisation totale du PEI dans la résine. En dessous de l'UCST, le PEI n'est pas miscible dans la résine et forme une phase dispersée micrométrique. A forte concentration, cette phase riche en PEI percole et engendre une réponse élastique non négligeable se traduisant par cet effet rhéofluidifiant.

Les mélanges de résine modifiée avec les durcisseurs en conditions stoechiométriques ont été analysés en DSC à 10°C/min et sur rhéomètre multifréquentiel (1, 5, 10 et 50 rad/s) à 5°C/min. La Figure 121 donne les évolutions cinétiques et rhéologiques de la formulation DER 332 Jeffamine EDR148 modifiée par le PEI.

Les évolutions singulières des propriétés rhéologiques illustrées sur la Figure 121 sont dues à une modification de l'état de dispersion du PEI dans la matrice induite par la température et la réaction de polymérisation.

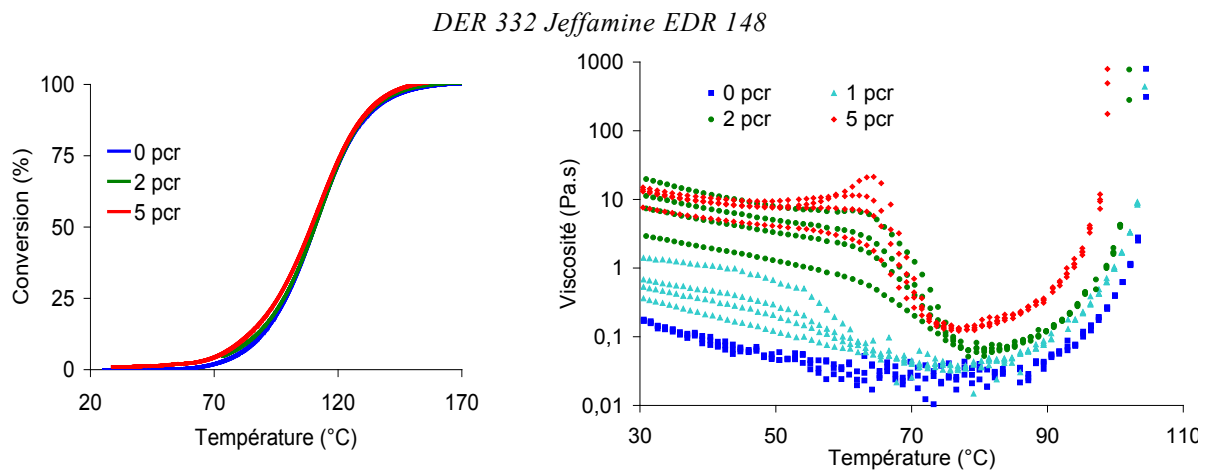


Figure 121 : Suivi rhéocinétique (DSC à 10°C/min et rhéologie à 5°C/min) de la formulation DER 332 Jeffamine EDR 148 modifiée par le PEI

Lors du mélange de la résine modifiée avec le durcisseur, un gel physique opaque se forme dès 1 pcr de PEI. Ce gel est caractérisé par un comportement viscoélastique rhéofluidifiant. La Figure 122 suit l'évolution de G' , G'' et $\tan \delta$ de cette formulation modifiée à 2 pcr de PEI. On observe qu'aux hautes fréquences G' est supérieur à G'' . De plus, $\tan \delta$ est quasiment constant jusqu'à la transition UCST à 70°C où $\tan \delta$ devient égal à 1 pour les quatre fréquences. Le mélange devient soudainement miscible, transparent et newtonien.

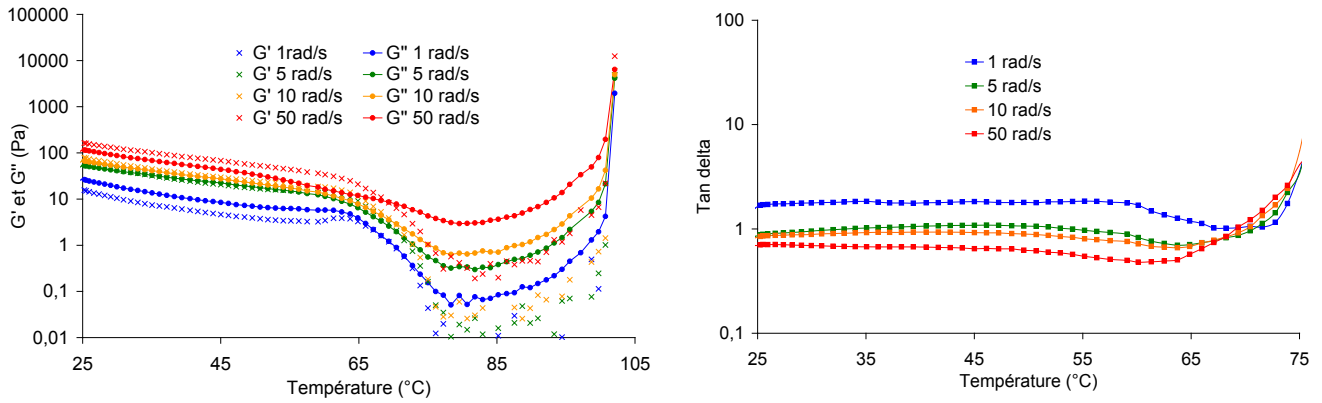


Figure 122 : Suivi de G' , G'' et $\tan \delta$ lors de la polymérisation de la formulation DER 332 Jeffamine EDR 148 + 2 pcr de PEI à 5°C/min

Cette transition UCST a été étudiée à différents taux de PEI dans la formulation DER 332 Jeffamine EDR 148 à plusieurs rampes de température. Les courbes rhéologiques sont présentées dans la Figure 123. Le Tableau 50 récapitule les valeurs d'UCST dans chaque condition déterminée selon le critère de croisement isofréquence de $\tan \delta$. Ainsi, l'UCST augmente lorsque le taux en copolymère et la rampe de température augmentent.

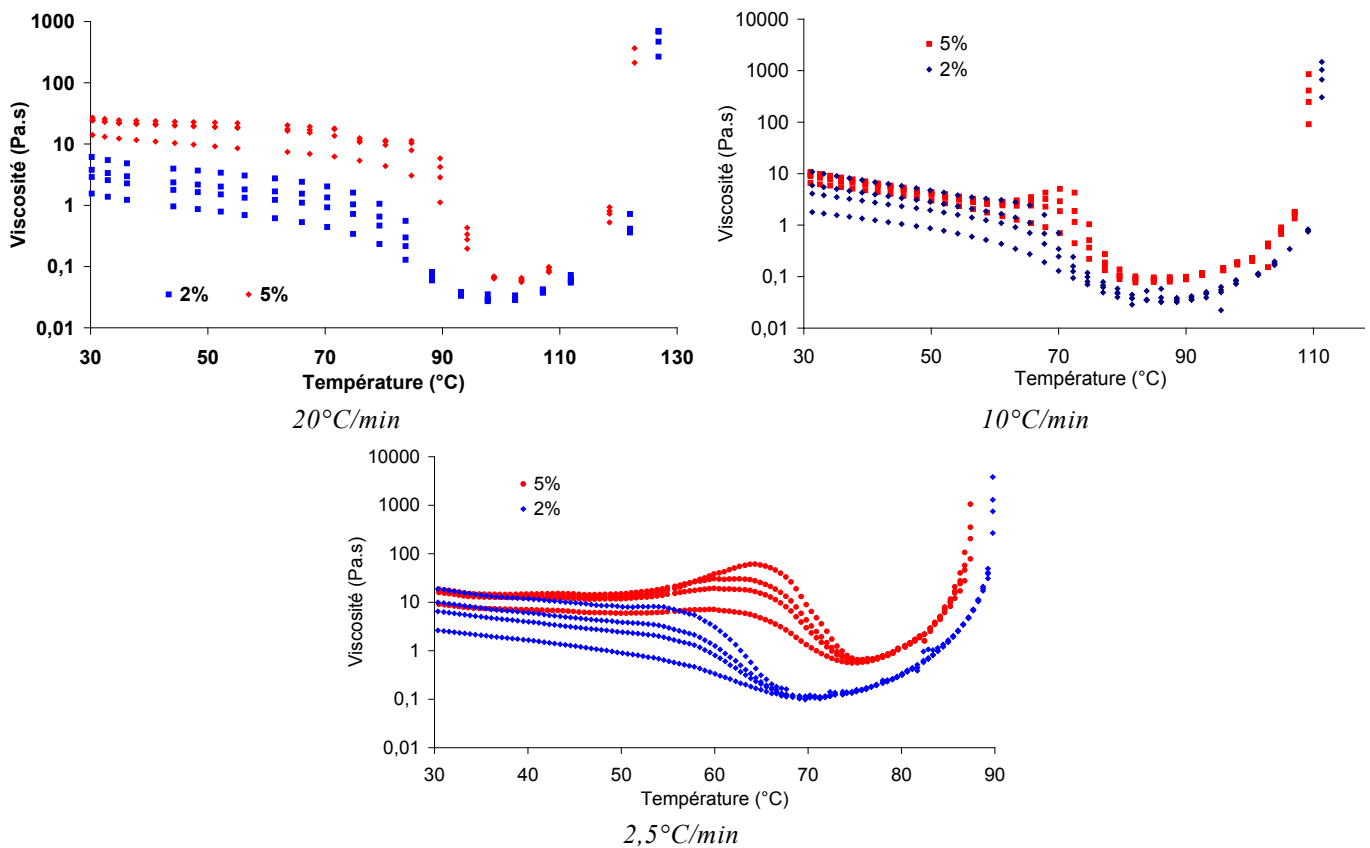


Figure 123 : Suivi rhéocinétique de la formulation DER 332 Jeffamine EDR148 modifiée par 2% ou 5% PEI selon la rampe de vitesse

	1°C/min	2,5°C/min	5°C/min	10°C/min	20°C/min
1 pcr			63°C		
2 pcr	55°C	64°C	69°C	70°C	84°C
5 pcr		70°C	71°C	75°C	94°C

Tableau 50 : UCST de la formulation DER 332 Jeffamine EDR 148 suivant le taux en PEI (en pcr) et la rampe de température de polymérisation depuis 25°C

A partir de l'UCST, la gélification se produit d'autant plus rapidement que la proportion en PEI est élevée. Cette constatation a pu être faite à toutes les rampes de températures étudiées. Comme le suivi cinétique en DSC ne montre pas d'augmentation de la réactivité et qu'un effet de dilution est attendu, il est à envisager que la gélification se produit à plus faible conversion, car le polymère de haute masse molaire participe au phénomène de percolation.

Avec les autres durcisseurs notamment le Versamid 140 et la MXDA, l'UCST n'est pas atteinte avant la gélification (Figure 124). Ainsi, la structure non miscible et dispersée du PEI acquise au mélange initial des réactifs persiste lors de la polymérisation. Rhéologiquement, un comportement rhéofluidifiant est observé avec une forte augmentation de la viscosité attribuable aux interactions entre le PEI et la matrice.

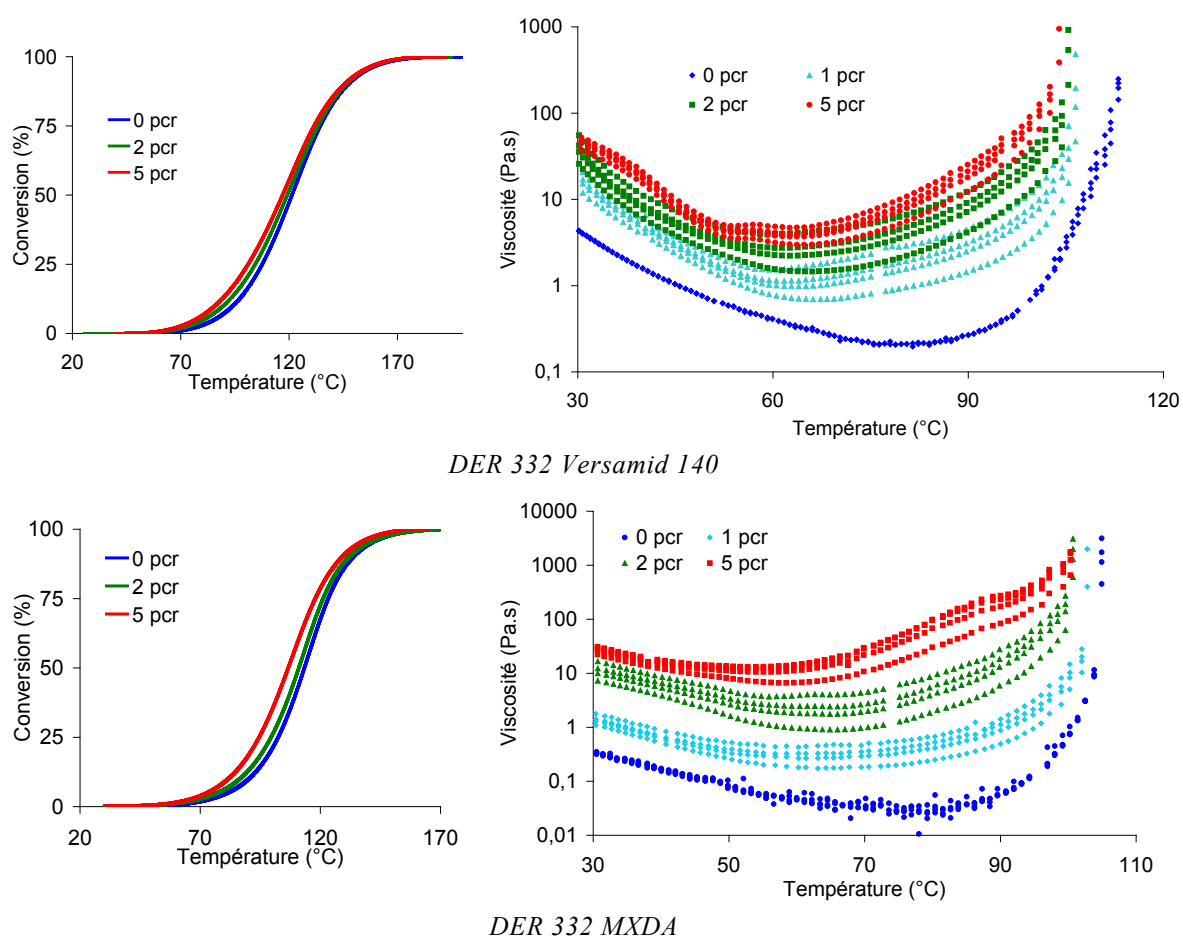


Figure 124 : Suivi rhéocinétique (DSC à 10°C/min et rhéologie à 5°C/min) des formulations DER 332 MXDA ou Versamid 140 modifiées par le PEI

On observe d'après les courbes cinétiques que sous l'UCST, la réaction est d'autant plus rapide que le taux en PEI est élevé. Une explication plausible réside peut être dans la présence d'amines tertiaires sur les chaînes du PEI susceptibles de catalyser la réaction époxy-amine [GIR 96]. Au dessus de l'UCST, la dilution des espèces réactives lors de la dissolution du PEI tend à compenser cet effet. Ainsi, la réactivité de la formulation DER 332 Jeffamine EDR148 semble peu influencée par le PEI contrairement aux formulations DER 332 MXDA et Versamid 140.

Le mélange DER 332 Jeffamine D400 modifié par le PEI produit un phénomène particulier avec l'exsudation de la résine hors du gel décrit au chapitre précédent. De toute évidence, le suivi rhéocinétique est représentatif de ce phénomène (Figure 125). En effet, la faible viscosité mesurée avant le gel sur les formulations modifiées à 5 et 10 pcr et l'absence d'une transition UCST marquée laissent à penser que le rhéomètre n'enregistre au fur et à mesure que le cisaillement newtonien de la phase surnageante soit l'époxy-amine. Cette séparation de phase macroscopique prévient aussi tout effet catalytique notable sur la polycondensation.

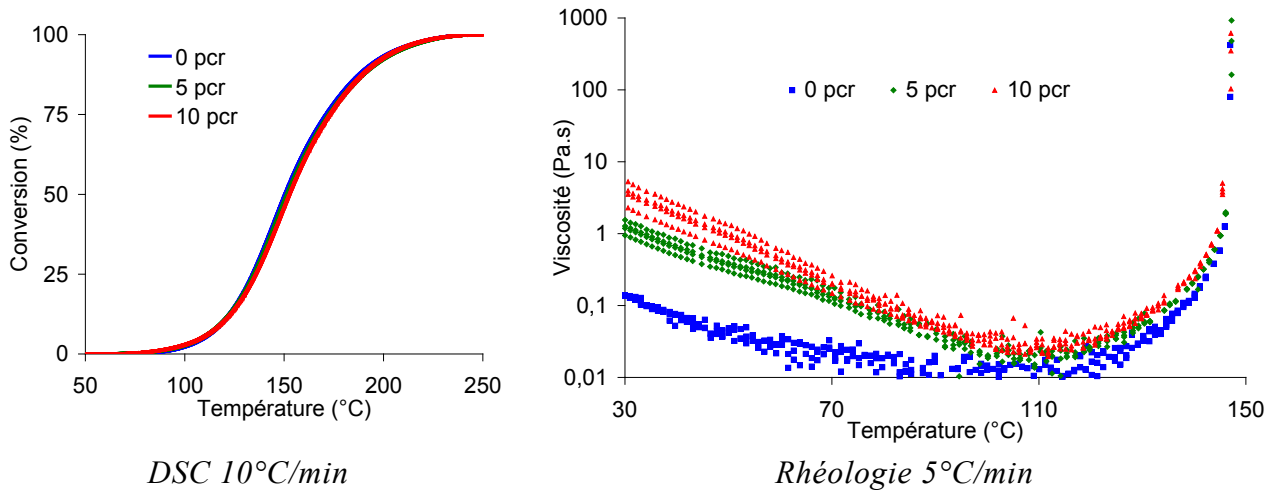


Figure 125 : Suivi rhéocinétique de la formulation DER 332 Jeffamine D400 modifiée par le PEI

La non-miscibilité du PEI avec la matrice à faible température est un frein à la processabilité de la formulation en raison du comportement viscoélastique du gel formé. Sur les quatre durcisseurs testés, seule la Jeffamine EDR 148 permet d'atteindre la miscibilité totale du système à haute température (UCST) avant le gel. Cependant, l'absence de RIPS avant gélification ne permet pas d'obtenir une phase dispersée renforçante pour la ténacité. Ainsi, la solution de l'addition de thermoplastiques dans les polyépoxydes n'a pas été retenue pour l'application.

2.2.5.3 Copolymères triblocs

Les copolymères triblocs permettent un meilleur contrôle de la morphologie du réseau modifié. Leurs comportements rhéologiques dans la résine puis dans les formulations réactives ont été étudiés dans cette partie.

2.2.5.3.1 Modification de la résine DGEBA DER 332

Les différents copolymères ont tout d'abord été dissous dans la résine DER 332 sous agitation à 150°C. La viscosité des résines modifiées a été analysée par rhéologie lors d'une rampe de température de 5°C/min en multifréquentiel (1, 5, 10 et 50 rad/s). Les différents suivis de viscosités sont donnés pour chaque copolymère suivant sa proportion dans la Figure 126.

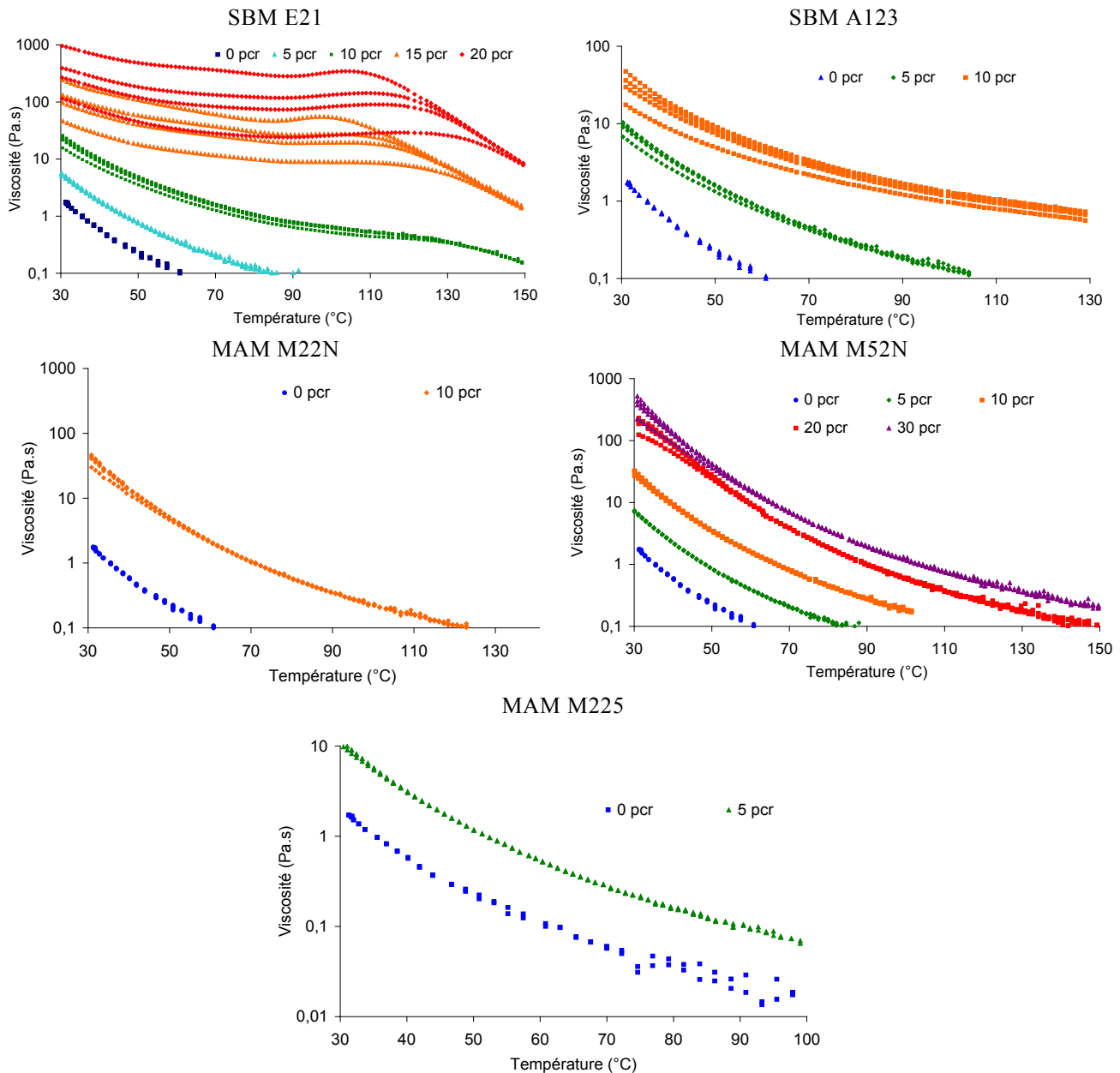


Figure 126 : Viscosité en fonction de la température de la résine DER 332 modifiée par des copolymères blocs (ARES 5°C/min 1, 5, 10 et 50 rad/s)

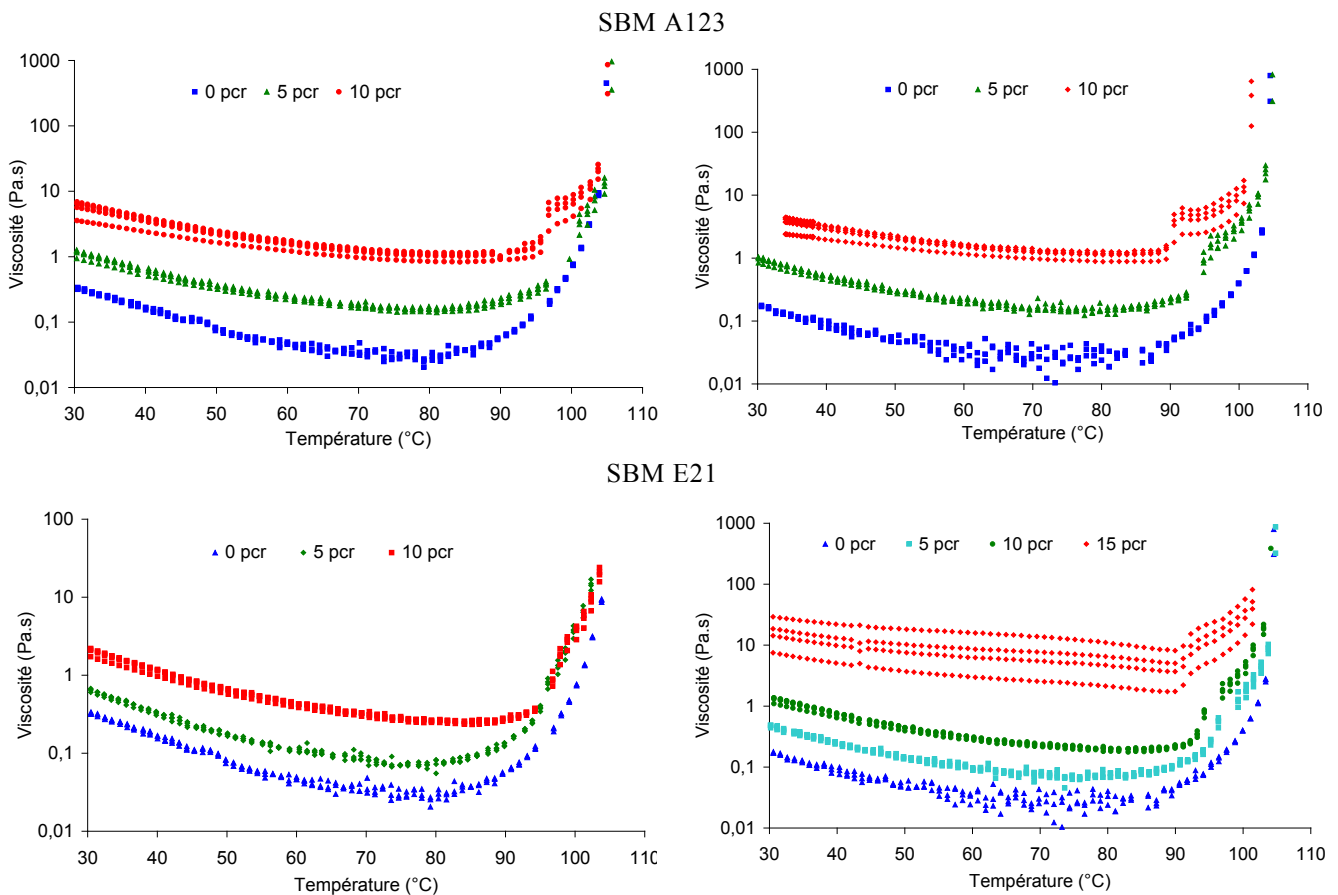
L'augmentation nette de la viscosité avec le taux en copolymère est tout à fait comparable aux résultats obtenus avec le PMMA seul. A faible concentration, le copolymère se nanostructure sous forme de micelles dans la DGEBA laquelle garde son comportement newtonien. En effet, la DGEBA agit comme un solvant sélectif seulement miscible avec le bloc PMMA. Ainsi, les blocs immiscibles se regroupent sur eux-mêmes avec une couronne de PMMA. Cependant à fortes concentrations, les nombreuses micelles s'autostructurent entre elles car les couronnes de PMMA interagissent entre elles. Cette macrostructure induit une réponse élastique et forme donc un gel rhéofluidifiant observé notamment pour le SBM au delà de 10 pcr. Ce gel possède une viscosité apparente très élevée et quasiment stable jusqu'à la température de transition ordre-désordre, T_{ODT} [WID 80]. Au delà de la T_{ODT} proche de la T_g du PMMA, le gel est détruit et un comportement newtonien des micelles dispersées est retrouvé. Il est à noter qu'à fortes concentrations en SBM, la DGEBA modifiée tend à devenir légèrement opalescente en raison de cette macrostructure.

La masse du bloc PMMA étant plus importante dans le SBM A123 que dans l'E21, la macrostructure est observable à plus faible taux d'introduction dans la résine. Ce comportement n'a pas été observé pour le MAM à moins de 30 pcr. Tant que la viscosité augmente de manière parallèle et newtonienne avec la température, la macrostructure ne s'est pas formée car seule la mobilité de la DGEBA est affectée par la température.

Par la suite, les durcisseurs ont été mélangés à la résine modifiée dans les conditions stoechiométriques en considérant le copolymère comme non réactif. De même que pour les autres formulations, les suivis cinétiques ont été étudiés en DSC à 10°C/min et les suivis rhéologiques à 5°C/min. La cinétique de réaction est relativement peu affectée par la présence en faible quantité de copolymère. Ainsi, toutes les courbes sont données en annexe.

2.2.5.3.2 Modification des formulations DGEBA + Jeffamine EDR 148 et DGEBA + MXDA

Les formulations DGEBA + Jeffamine EDR 148 et DGEBA + MXDA possèdent le même comportement rhéocinétique une fois modifiées par les copolymères. Ainsi, leurs suivis rhéologiques sont présentés en parallèle dans la Figure 127.



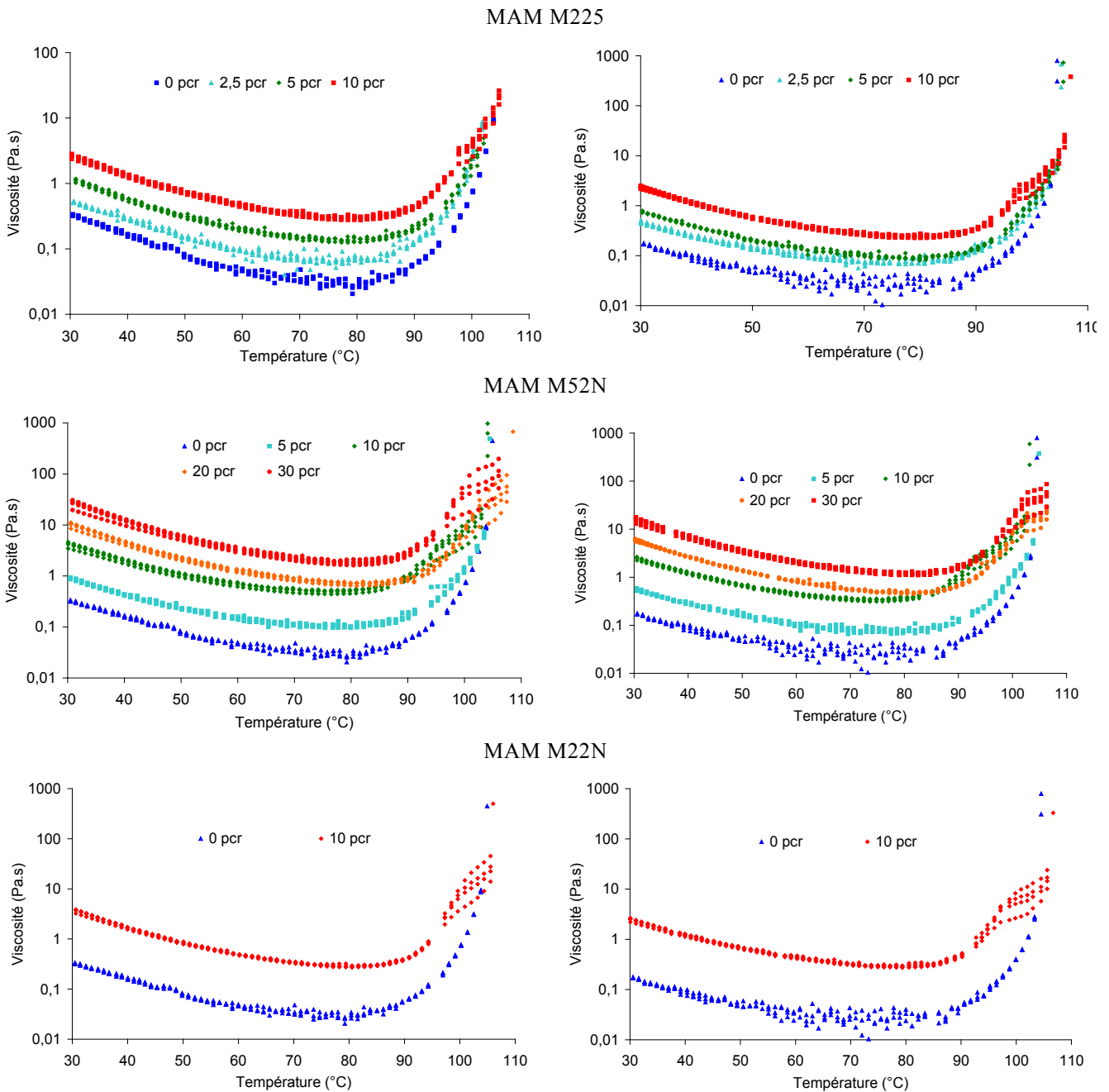


Figure 127 : Rhéocinétique des formulations modifiées par les copolymères blocs DER 332 + MXDA à gauche et DER 332 Jeffamine EDR 148 à droite ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, fréq : 1, 5, 10 et 50 rad/s)

A faible concentration en copolymère et à faible température, on retrouve l'effet de décalage vers les hautes viscosités homothétiques lié à la forte thermodépendance de la viscosité de la DGEBA. De même, tous les systèmes modifiés sont newtoniens sauf lors de l'addition du SBM au-delà de 10 pcr.

On observe près du gel, une transition rhéologique brutale vers un système rhéofluidifiant lié à la séparation de phase du bloc PMMA. La transition se produit d'autant plus tôt que la concentration en copolymère est élevée.

La brutalité de la transition a été confirmée par turbidimétrie (Figure 128). Les mesures de point de trouble ont été réalisées par suivi de la transmission lumineuse à travers un tube à essai soumis à une rampe de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les formulations ont été mélangées

mécaniquement puis injectées avec une seringue dans les tubes induisant beaucoup de bulles dans le mélange. La remontée des bulles dans le tube lors de la montée en température induit du bruit sur le signal lumineux et met en évidence la fluidité de la formulation. Le fort effet de masse dans le tube ne permet pas de contrôler la rampe imposée. Néanmoins, un thermocouple placé à l'intérieur de la matière permet de suivre l'exothermie.

On observe une opacité soudaine du milieu réactionnel pour les deux formulations DER 332 MXDA et Jeffamine EDR 148 pour les copolymères SBM E21, MAM M225, et MAM M52N. Ces transitions se produisent à très faible conversion au regard de l'exothermie correspondante. Seules les formulations modifiées par le MAM M22N restent translucides. Les différents paliers de chutes de la transmission lumineuse observés pour ce copolymère peuvent être attribués à la séparation partielle du bloc PMMA puis au jaunissement de la formulation à haute température et au décolllement de la matière du tube en raison du retrait. Cette analyse confirme l'atout de la copolymérisation du bloc PMMA avec des unités DMA afin de prévenir la séparation de phase par augmentation de la polarité. La séparation de phase n'est alors que partielle et induit une nanostructure dans le matériau réticulé.

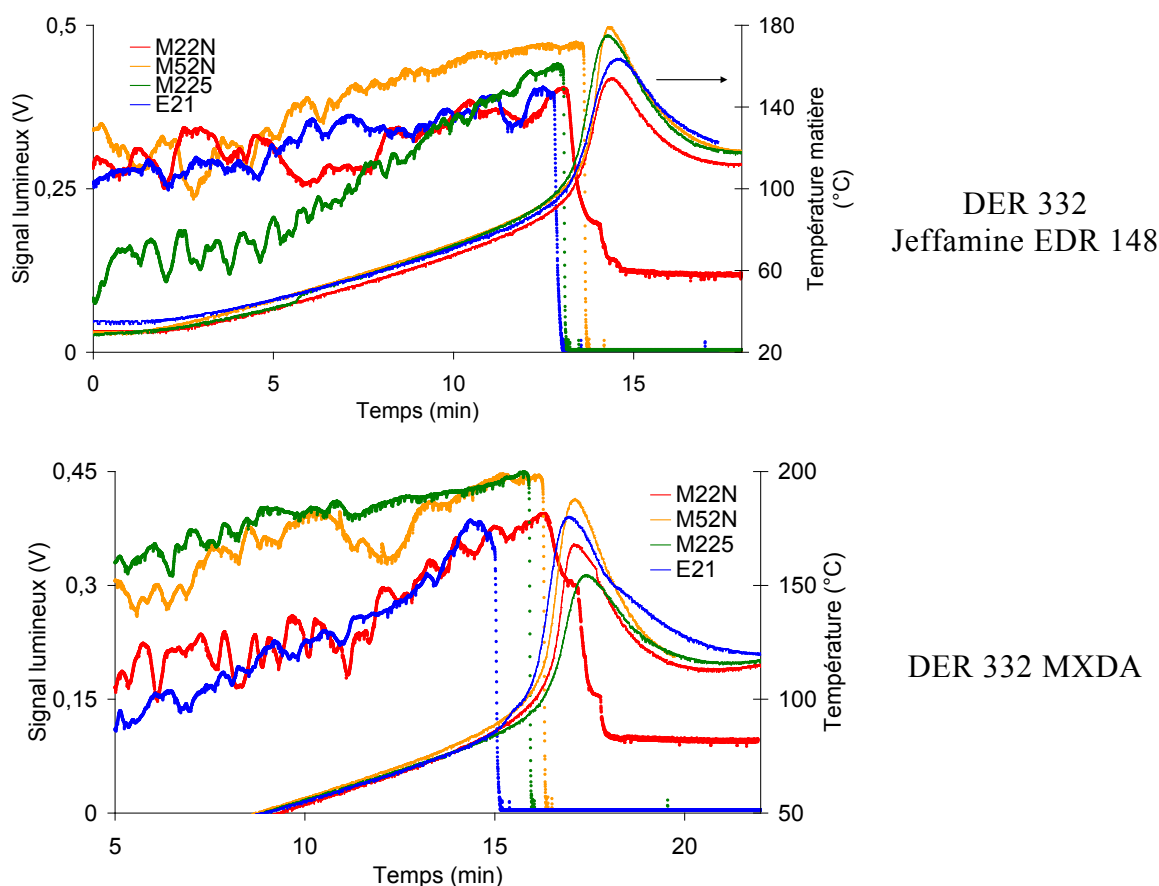


Figure 128 : Mesure de la transmission lumineuse (turbidimétrie) lors de la réticulation des formulations DER 332 MXDA et Jeffamine EDR 148 modifiées par 10 pcr de copolymères blocs lors d'une rampe de 5°C/min

A forte concentration en SBM, la macrostructure formée dans la DGEBA persiste lors de l'ajout du durcisseur. En effet, ce dernier est en trop faible quantité à la stoechiométrie pour pouvoir diluer le mélange et prévenir cet effet de percolation. La polymérisation se produisant en dessous de la T_{ODT} ainsi le comportement visco-élastique est retrouvé pendant toute la chauffe. Néanmoins, la transition assimilée à l'expulsion du bloc PMMA de la matrice est toujours présente.

2.2.5.3.3 Modification de la formulation DGEBA + Versamid 140

Les suivis rhéocinétiques ont aussi été étudiés sur la formulation DER 332 Versamid 140 modifiée par les copolymères blocs et sont présentés sur la Figure 129. Le comportement rhéologique est totalement différent des autres durcisseurs.

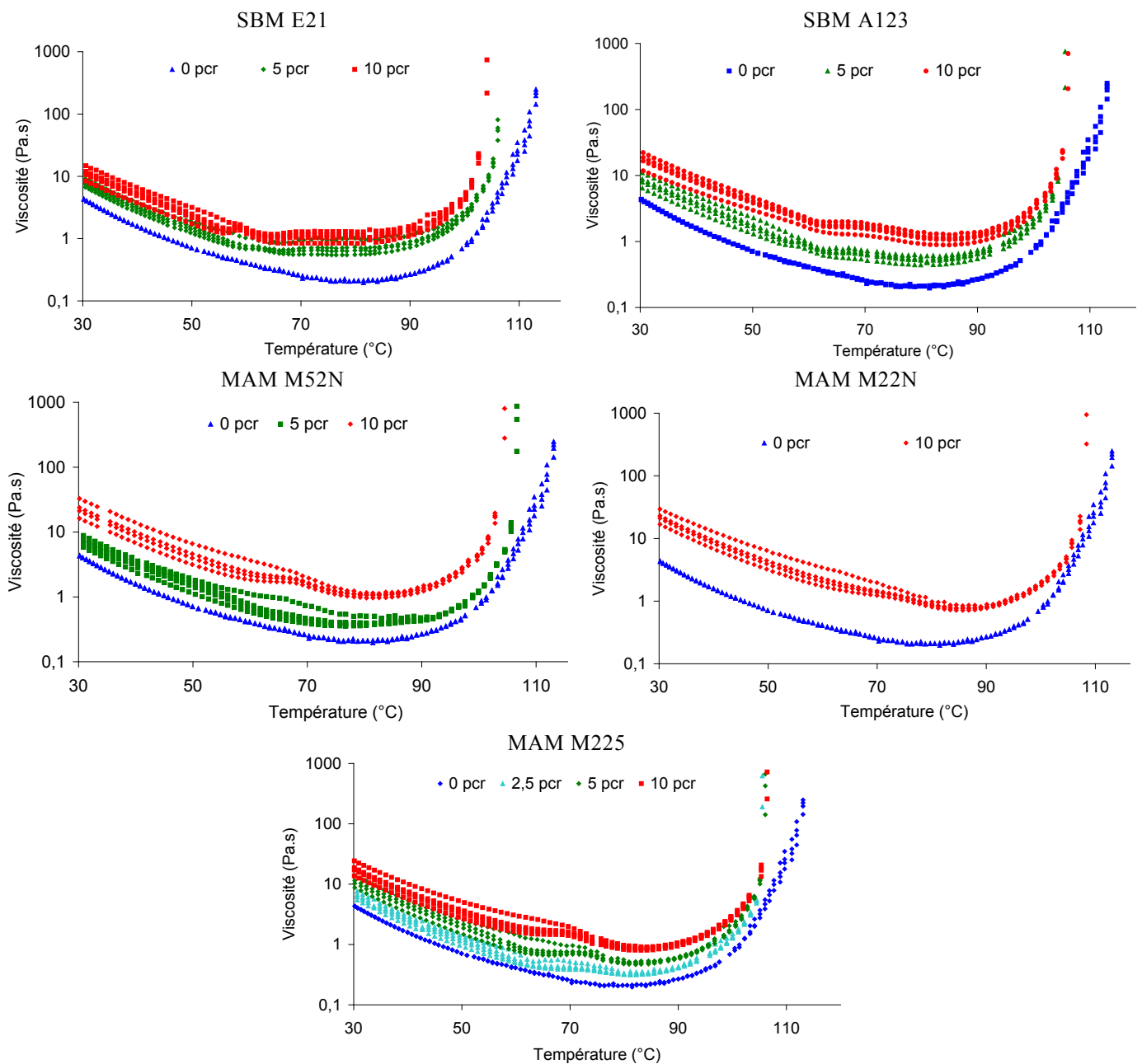


Figure 129 : Rhéocinétique de la formulation DER 332 Versamid 140 modifiée par les copolymères triblocs

En effet, le mélange modifié est initialement rhéofluidifiant puis subit une transition rhéologique entre 60 et 75°C selon le copolymère. La température de cette transition est affectée par le choix du copolymère et non pas par sa concentration. Le MAM induit toujours une transition rhéofluidifiant - newtonien alors que le SBM n'induit pas directement un comportement newtonien. Plus la transition se produit tôt plus le temps de gel est raccourci. Cette transition est attribuée à la modification de l'état de dispersion du durcisseur dans la résine.

En effet, le Versamid 140 est synthétisé par une réaction d'amidification entre un acide gras (chaîne de 16 carbones) et une courte diamine aliphatique (TETA). Le Versamid possède donc une partie hydrophobe et une partie hydrophile affectant sa miscibilité initiale avec la résine. Le mélange initial avec la résine possède 2 phases se traduisant par deux Tg à -43 et -26°C. L'ajout du copolymère tend à modifier la Tg la plus faible par une légère diminution avec le SBM ou une hausse pour le MAM (Figure 130). De toute évidence, le copolymère induit une compatibilisation à faible échelle des deux phases. La transition est sûrement attribuée à la démixtion spinodale. Elle se produit suffisamment tôt pour permettre une croissance des dimensions des phases. Ainsi, la structure co-continue est visible à l'œil nu sur les échantillons réticulés. Des analyses complémentaires de type SAXS ou MET seraient nécessaires afin de déterminer la morphologie avant et après transition dans chaque phase.

Copolymère	Taux (pcr)	Tg0	
Ø	0	-43	-26
SBM E21 et A123	5	-44	-26
	10	-45	-26
MAM M225 et M52N	5	-43	-26
	10	-42	-26
MAM M22N	5	-42	-26
	10	-39	-26

Figure 130 : Influence des copolymères blocs sur les Tg₀ de la formulation DER 332 Versamid 140

2.2.5.3.4 Modification de la formulation DGEBA + Jeffamine D400

La formulation DGEBA + Jeffamine D400 ne met pas en évidence des variations rhéologiques particulières avec les copolymères M52N et M22N si ce n'est une augmentation parallèle de la viscosité. A faible taux d'introduction (≤ 10 pcr), on retrouve toujours un écoulement newtonien. Les mesures de point de trouble (Figure 131) attestent de la transparence des échantillons pendant et après cuisson. On peut ainsi supposer qu'aucune séparation de phase du bloc PMMA ne se produit. La structure n'évolue pas ou peu pendant la polymérisation et gélifie sous forme de nodules nanométriques.

Pour les formulations modifiées par le SBM ou le MAM M225, on observe une transition newtonien - rhéofluidifiant avant le gel attestant d'une séparation au moins partielle du bloc PMMA. Cette séparation induit une structure à facteur de forme élevée provoquant une diminution de la transmission lumineuse.

L'exothermie de ce système étant plus faible que les autres en raison de la faible concentration en espèces réactives, les rampes de températures sont quasiment maîtrisées à 5 et 10°C/min dans les tubes à essais (Figure 132).

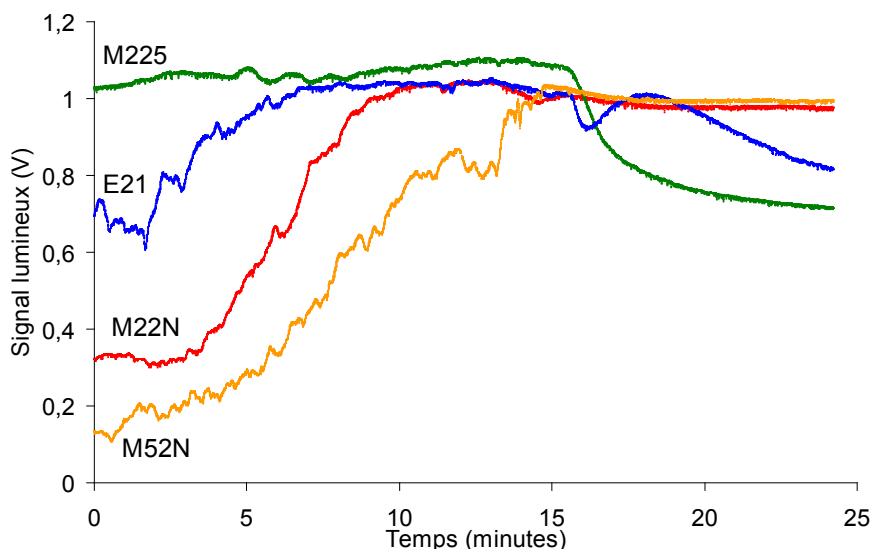


Figure 131 : Mesure de la transmission lumineuse lors de la réticulation de la formulation DER 322 Jeffamine D400 modifiée par des copolymères blocs lors d'une rampe à 5°C/min

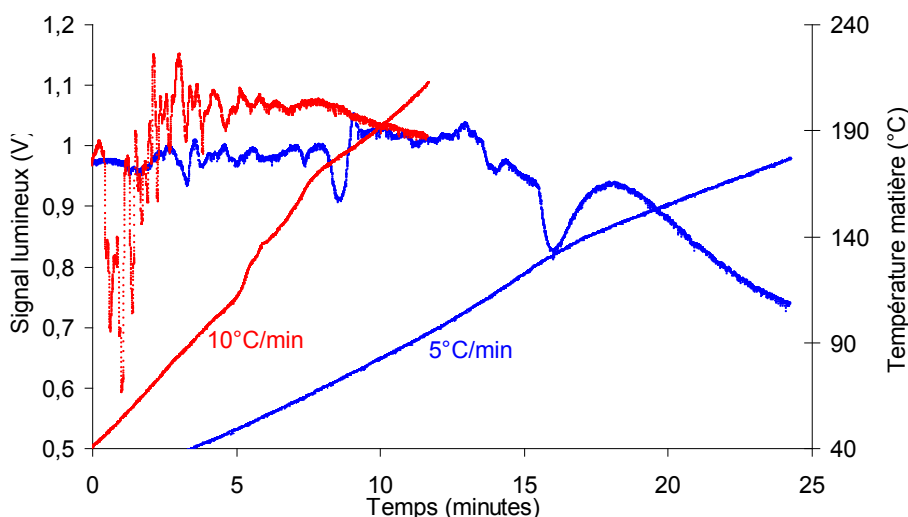


Figure 132 : Mesure de la transmission lumineuse lors de la réticulation de la formulation DER 322 Jeffamine D400 modifiée par 10 pcr de SBM E21 lors d'une rampe à 5°C/min et 10°C/min

L'introduction de copolymères blocs doit se limiter à des faibles taux (≤ 10 pcr) afin de limiter la viscosité initiale pour le MAM ou pour ne pas induire un comportement viscoélastique pour le SBM. En effet, la formulation ne serait pas à même de fluer sur les parois du moule aux vitesses du procédé. Néanmoins, à faible taux, les copolymères blocs permettent de diminuer l'exothermie de la réaction par dilution, élèvent la viscosité minimale et limitent la brutalité de la hausse de viscosité au gel. Ils constituent donc une solution efficace afin d'améliorer la processabilité des formulations polyépoxydes.

2.2.6 Bilan de l'étude sur la rhéocinétique des systèmes polyépoxyde

La synthèse par polycondensation de thermodurcissables à base époxy-amine modifiés ou non a été suivie par calorimétrie et rhéométrie. Les analyses ont été menées en mode dynamique (rampe linéaire croissante en température) afin de simuler l'exothermie de la réaction pendant le procédé.

Les précurseurs choisis permettent une vitesse de réaction élevée grâce à la forte concentration en fonctions réactives. Les viscosités des mélanges avec la DGEBA sont relativement faibles et subissent avant l'activation de la réaction une diminution très nette de cette viscosité avec la température. Comme l'épaisseur répartie sur les parois est fonction du carré de la viscosité, cette diminution augmente le risque d'une prise en masse d'une flaque au fond du moule.

Au-delà des propriétés renforcées à l'impact, l'utilisation d'additifs comme les thermoplastiques et les copolymères, permet de diluer l'exothermie de la réaction mais aussi de limiter la viscosité minimale. Néanmoins, la dispersion de ces additifs dans la matrice fonction de leur miscibilité induit un comportement rhéologique complexe évolutif avec la température et la conversion.

Lorsque la formulation est rhéofuidifiante, la viscosité déterminée par rhéométrie est dite apparente car elle n'est valable qu'à la fréquence de sollicitation imposée au fluide. Ainsi, plus la fréquence (ou la vitesse) augmente, plus la viscosité apparente diminue. Les vitesses de cisaillement pour le procédé de rotomoulage sont de l'ordre de 10^{-1} à 10^1 rad/s ce qui peut être plus faible que celles étudiées par rhéométrie dynamique (10^0 à 1.10^5 rad/s). Ainsi, pour une formulation rhéofluidifiante, la viscosité réelle pendant le procédé peut apparaître plus élevée que celle étudiée ex situ.

3 Processabilité par rotomoulage des systèmes réactifs

La processabilité par rotomoulage réactif d'une formulation peut se définir comme la connaissance des conditions opératoires nécessaires à l'obtention d'une pièce de bonne qualité. Pour cette thèse, trois critères de qualité ont été retenus :

- la répartition de l'épaisseur telle que l'intégralité de la matière injectée soit dispersée de manière homogène sans aucun front de matière visible.
- la minimisation de la porosité en termes de diamètre et de densité de population des bulles.
- la robustesse des propriétés physico-chimiques du matériau synthétisé.

Dans le cadre de cette étude, un montage a été mis en place sur un moule de rotomoulage permettant de remonter par un suivi thermique *in situ* à l'écoulement. L'influence des conditions opératoires sur cet écoulement et la qualité des pièces a ainsi été étudiée. Les fenêtres de processabilité de plusieurs formulations époxy ont pu ainsi être déterminées. Le domaine d'étude a ensuite été élargi en adaptant la même démarche à un moule de géométrie différente et à une autre formulation, le PEA6.

3.1 Mise en place et étude du montage pour le suivi de l'écoulement

3.1.1 Description du montage

Un montage dédié à l'étude *in situ* de l'écoulement a été mis au point au cours de cette thèse. Il consiste en l'équipement thermique installé sur un moule cubique dans une rotomouleuse de type shuttle (translation du moule dans le four). Le moule et la rotomouleuse sont décrits dans la partie "Matériaux et Méthodes".

L'équipement thermique comprend quatre thermocouples branchés à un boîtier Datapaq® thermiquement isolé lequel transmet par ondes radio les températures en direct à un ordinateur avec une fréquence d'acquisition paramétrée à 2 secondes. Le 1er thermocouple K (Ø 1,5 mm) enregistre la température de l'air externe à 10 cm du moule. Le 2nd est un thermocouple plat, aimanté à la surface externe du moule. Enfin, les 2 derniers, photographiés sur la Figure 133, sont des thermocouples K (Ø 1,5 mm) traversant le moule par des presse-étoupes. L'un dépasse à près de 10 cm à l'intérieur du moule et enregistre donc la température de l'air interne à son extrémité. Pour l'autre, il dépasse de la surface interne à une distance fixée par une olive. Cette distance est calculée afin qu'elle corresponde à l'épaisseur finale de la pièce rotomoulée telle que $e = m / (S \times \rho)$ avec m la masse injectée, S la surface interne du moule et ρ la masse volumique de la formulation. Les 2 thermocouples sont éloignés l'un de l'autre comme photographiés sur la Figure 133 afin d'éviter toute interférence sur l'écoulement.



Figure 133 : Thermocouples intégrés à l'intérieur du moule (gauche) température matière, (droite) température air interne

3.1.2 Evaluation des dérives en vitesses et en température de la rotomouleuse

Une dérive non négligeable a été remarquée sur la température du four et sur les vitesses des axes par rapport aux valeurs consignées. Ainsi, cette dérive a été évaluée en contrôlant les valeurs réelles. Les vitesses des axes (v) ont été calculées en mesurant la durée (Δt) de plusieurs rotations complètes (n_{rot}) sur chaque axe tel que $v = n_{\text{rot}} / \Delta t$. Afin de faciliter la visualisation d'une rotation complète de l'axe secondaire, un marquage continu a été réalisé entre l'axe secondaire et l'essieu de l'axe primaire (sur lequel est fixé l'axe secondaire). Une rotation complète de l'axe secondaire est effectuée dès que les marquages s'alignent. La température du four est contrôlée par un thermocouple K placé dans l'air à 10 cm du moule. La Figure 134 présente les vitesses et les températures réelles par rapport aux consignées dans tout le domaine d'étude de cette thèse.

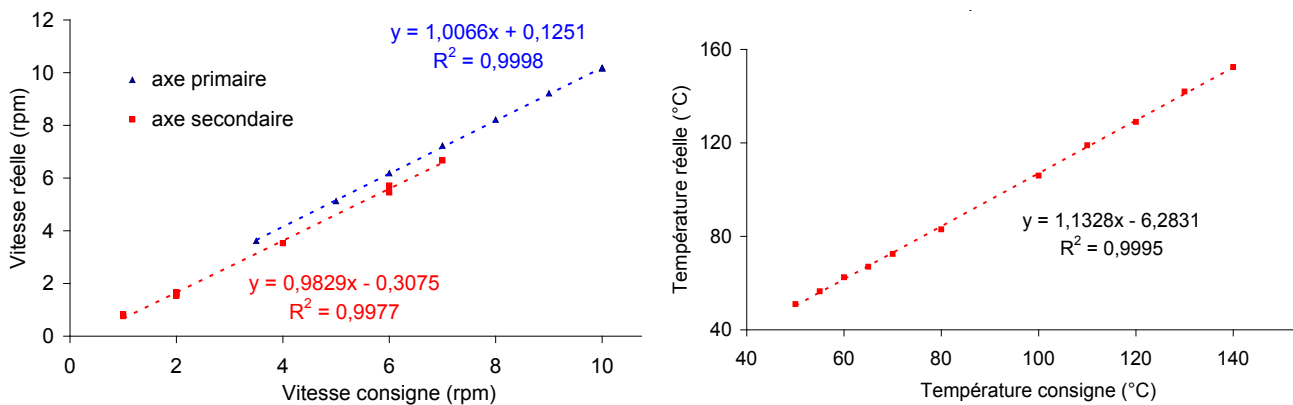


Figure 134 : Dérive des vitesses des axes (gauche) et de la température du four (droite) par rapport à la consigne de la rotomouleuse STP

Une corrélation linéaire a pu être extrapolée pour les vitesses et la température. Ainsi, les vitesses réelles des axes primaire et secondaire sont respectivement toujours supérieure et inférieure à la consigne. Pour la température du four, plus la consigne est élevée, plus elle dérive vers une plus haute valeur. Dans la suite du manuscrit, toutes les températures et les vitesses citées seront entendues comme les valeurs de consigne de la machine sauf mention contraire.

3.1.3 Etude de l'écoulement

Les différentes températures mesurées in situ et l'inspection des pièces démoulées sont les seules données accessibles pour étudier l'écoulement pendant le procédé.

3.1.3.1 Suivi thermique du procédé

3.1.3.1.1 Cycle complet de rotomoulage

Un exemple de suivi en températures est représenté sur la Figure 135 afin de présenter le cycle de rotomoulage sur une machine « shuttle ». Le manque de points parfois observé sur les courbes est imputable à des microcoupures de la transmission du signal par ondes radio pendant le procédé.

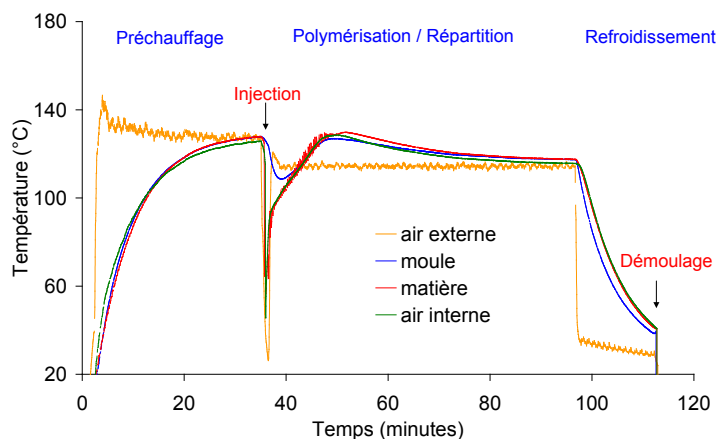


Figure 135 : Suivi thermique d'un cycle complet de rotomoulage

Le cycle de rotomoulage comprend cinq étapes : préchauffage, injection, polymérisation/répartition, refroidissement et démoulage.

La 1^{ère} étape consiste à préchauffer le moule dans le four afin de pouvoir activer la réaction chimique rapidement après l'injection. Une fois que les quatre thermocouples atteignent la température de préchauffage, le moule est sorti du four et mis en position afin de pouvoir injecter la matière. Cette étape de préchauffage peut durer de 20 à 45 minutes suivant la température de consigne à cause du faible rendement énergétique du four électrique.

La formulation tout juste mélangée au Speedmixer[®] est injectée à température ambiante pour des raisons de répétabilité. En effet, l'injection étant l'étape contrôlée par l'opérateur, elle est donc la moins reproductible du procédé. Ainsi, la faible température de la matière permet de s'assurer que la réaction n'a pas débuté. L'injection est réalisée directement sur la face interne équipée avec les thermocouples. La température de préchauffage T_{pre} a été choisie $10^{\circ}C$ au dessus de la température de polymérisation T_{pol} pour compenser les pertes thermiques due à l'injection de la matière froide sur le moule préchauffé. Une fois l'injection terminée, le moule est refermé, remis en rotation puis transféré dans le four. La phase d'injection peut prendre jusqu'à deux minutes pour les volumes de matière importants. Pour la suite de la thèse, la remise dans le four du moule est considérée comme le temps initial ($t = 0$).

La température et la rotation du moule permettent la polymérisation et la répartition simultanées de la matière sur les parois. La réaction chimique s'accompagne d'une exothermie surchauffant la matière et par transfert thermique l'air interne et le moule. La durée de cette 3^{ème} étape a été fixée à 1 heure de manière arbitraire en considérant qu'une durée supérieure n'est industriellement pas viable.

Au bout d'une heure, le moule est transféré du four vers l'espace de service en maintenant la rotation. L'espace de service est équipé d'un ventilateur d'air provoquant un refroidissement maximal de $6^{\circ}C/min$. La pièce est démoulée manuellement lorsque la température de la matière est inférieure ou égale à $60^{\circ}C$.

3.1.3.1.2 Amplitude des oscillations du thermocouple matière et identification de la viscosité SBR

L'enregistrement de la température par le thermocouple "matière" permet d'avoir un accès indirect à l'écoulement comme décrit sur la Figure 136. En effet, des oscillations visibles sur le suivi de la température proviennent du mouillage et du démouillage du

thermocouple par la flaque de matière enregistrant périodiquement la température de la matière et celle de l'air interne. Au départ, comme l'air interne est préchauffé, il est plus chaud que la matière injectée à température ambiante. Les températures s'inversent en quelques secondes avec le chauffage de la matière par le moule. L'amplitude des oscillations est d'autant plus marquée que l'écart entre la température de la flaque et de l'air interne est important. Ainsi, elle augmente avec l'exothermie de la matière laquelle croît avec T_{pol} et la masse injectée (m_{inj}). Lorsque la flaque se dissipe et l'épaisseur répartie atteint le point de mesure du thermocouple, ce dernier n'enregistre plus aucune oscillation. La perte des oscillations correspond au moment t_{SBR} où la viscosité est suffisante pour stabiliser l'épaisseur considérée : c'est donc la viscosité SBR (solid body rotation).

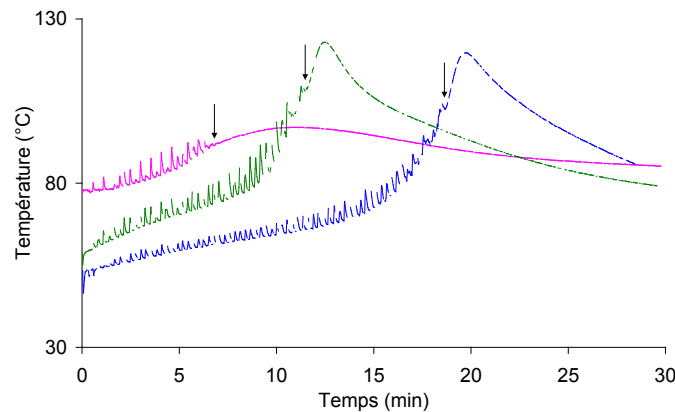


Figure 136 : Exemples de suivi de la température matière

Afin de déterminer la viscosité SBR (η_{SBR}) associée au temps SBR (t_{SBR}), une étude rhéologique est réalisée ex situ sur ARES avec une géométrie en plateaux parallèles (25 mm de diamètre et 1 mm de gap). La réelle évolution thermique enregistrée par le thermocouple "matière" lors du procédé dès $t=0$ est imposée à la matière et il est suivi la viscosité complexe en multifréquentiel. Le temps écoulé avant l'analyse (correspondant à la durée nécessaire du dépôt de la matière sur le plateau inférieur, de fermeture du gap et du lancement de l'analyse) est considéré identique au procédé de rotomoulage avec l'injection dans le moule, sa fermeture, sa remise en rotation puis son transfert dans le four. Il n'est pas possible d'entrer des fonctions autres que linéaires pour l'évolution thermique par rhéométrie. Ainsi, il est entré huit fonctions successives linéaires ($aT+b$) les plus proches possibles de la réalité. Un exemple est donné dans la Figure 137 afin d'évaluer l'écart entre la mesure in situ et ex situ. Le plus grand écart se trouve en fin de réaction dû à l'inertie du chauffage du rhéomètre. Il a été néanmoins considéré que les temps *in situ* et *ex situ* correspondent. Ainsi, la viscosité SBR a pu être mesurée sur la courbe rhéologique à $t = t_{SBR}$.

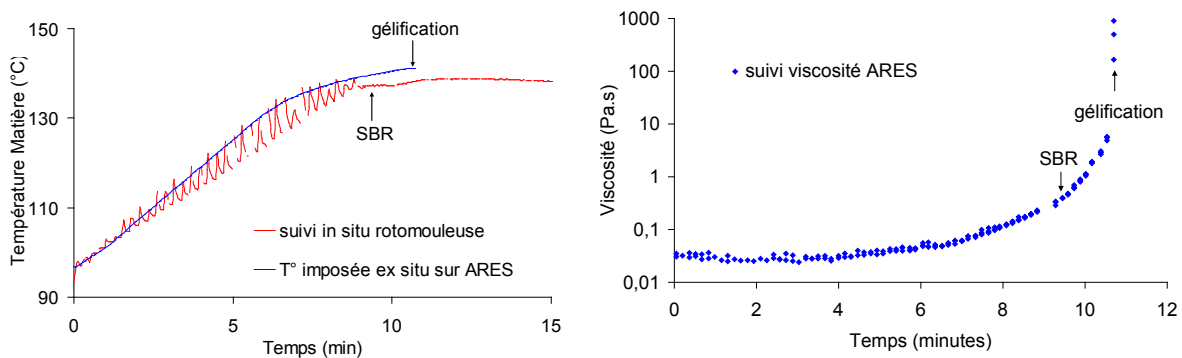


Figure 137 : Correspondance des échelles de temps ex situ (rhéologie) et in situ (thermocouple matière lors du rotomoulage)

Cependant, dans le cas où l'exothermie est très faible lors du procédé, la température de la matière s'équilibre avec l'air interne. L'amplitude des oscillations est alors trop faible pour identifier précisément le temps SBR. De même, lorsque l'exothermie est très forte, la variation sur l'échelle de viscosité est trop élevée pour identifier avec certitude la η_{SBR} à partir du t_{SBR} . Pour ces deux cas extrêmes, la η_{SBR} n'a pas été déterminée.

3.1.3.1.3 Fréquence des oscillations du thermocouple matière

Lorsque les oscillations perçues par le thermocouple "matière" sont zoomées, une fréquence de mouillage du thermocouple par la flaque est clairement identifiable (Figure 138 et Figure 139). A faible viscosité, elle ne dépend que de la trajectoire de la flaque dans le moule et donc des vitesses de rotation des deux axes. A haute viscosité, des fronts de matière multiples sous forme d'hydrocystes peuvent se former mouillant le thermocouple de manière chaotique.

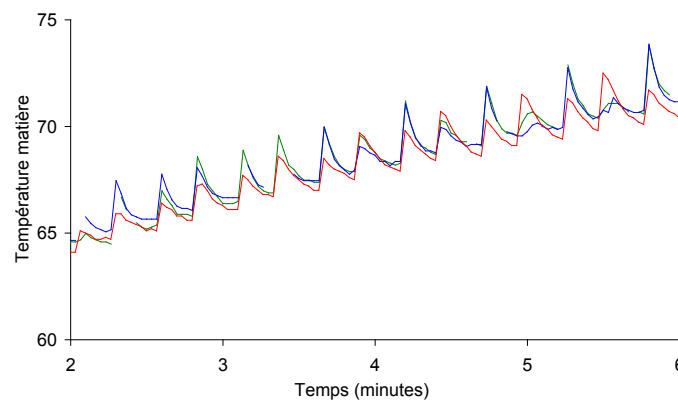


Figure 138 : Fréquence des oscillations perçues par le thermocouple matière lors de la rotation 10/7 rpm (3 essais identiques superposés)

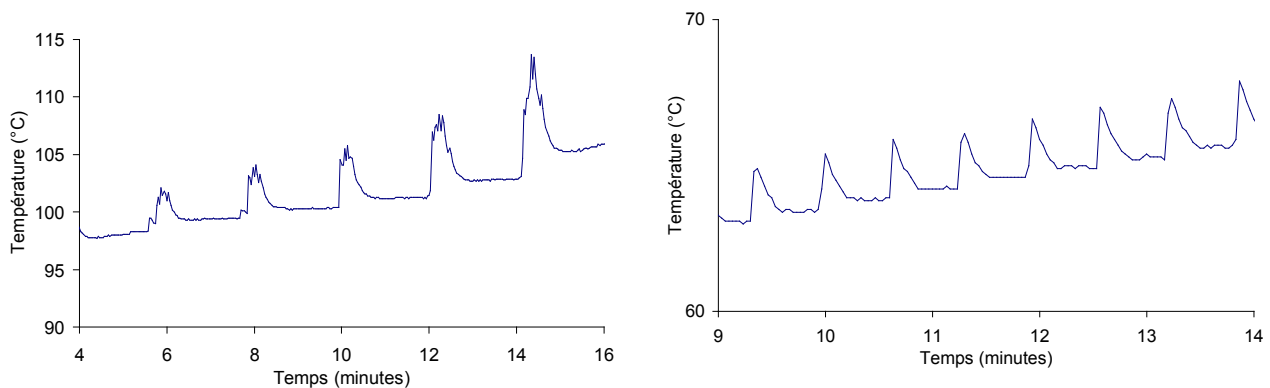


Figure 139 : Fréquence des oscillations perçues par le thermocouple matière lors de rotation en 6/6 (à gauche) et 9/2 (à droite)

Le cube est quasiment symétrique selon les deux plans verticaux et horizontaux de la rotomouleuse. Si l'on rajoute un événement entrant sur une face, on perd un de ces plans de symétrie et l'on observe sur la Figure 140 que la période des oscillations est modifiée. En effet, bien que l'événement soit petit, sa présence au milieu d'une face, perturbe très nettement le flux de matière jusqu'à la face opposée où est enregistrée la température.

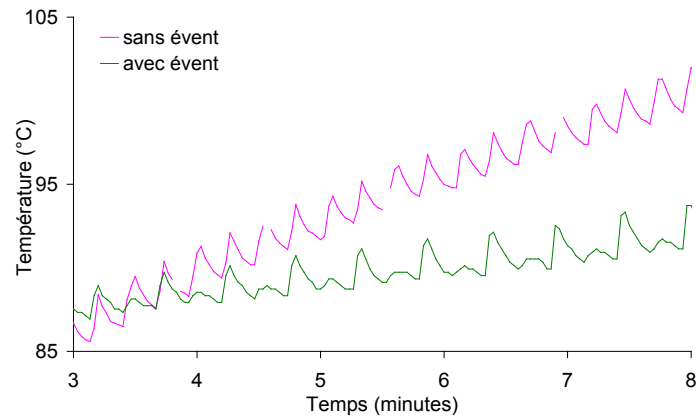


Figure 140 : Influence de l'évent sur la fréquence des oscillations du thermocouple matière (rotation 10/7)

3.1.3.2 Inspection des pièces finales

Les différents défauts liés à l'écoulement retrouvés sur les pièces démoulées sont caractéristiques du procédé. Ils ont été photographiés et sont présentés sur la Figure 141.

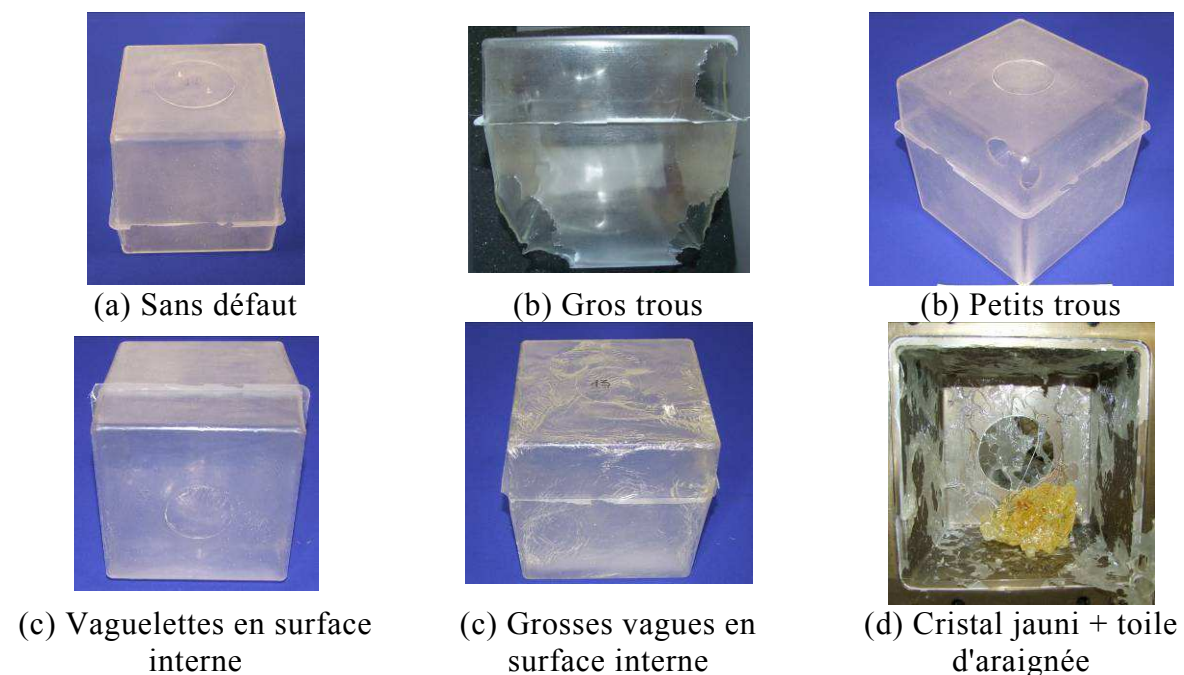


Figure 141 : Défauts d'écoulement en rotomoulage réactif

Un cube est considéré "sans défaut" (a) lorsque la matière est répartie sur toute la surface avec une épaisseur homogène sans présence visible d'un quelconque front de matière. Les limites de processabilité ont été définies par la perte de cet état. La collerette présente sur tous les cubes n'est due qu'à un défaut d'étanchéité aux plans de joints aux très faibles viscosités et ne constitue pas un défaut d'écoulement. Un simple ébavurage permet d'éliminer cette collerette.

Des trous dans le cube (b) sont caractéristiques d'un manque de matière (seulement si le ratio diffère de 1 pour lequel la flaque ne couvre pas toutes les faces). Les trous sont préférentiellement retrouvés sur les sommets et les arêtes car la décélération de la

matière est maximale aux angles droits. A vitesses et formulations fixées, il existe une épaisseur minimale (ép_{min}) dispersable sur toute la surface. En dessous de la masse critique correspondante, des trous apparaissent alors que l'épaisseur de matière répartie devient invariable et égale à ép_{min} . La masse injectée devient alors proportionnelle à la surface couverte. Cette épaisseur critique est due à la faible tension de surface du moule qui tend à faire démouiller le liquide. En effet, l'angle de mouillage/démouillage de la matière sur le moule provient des différentes énergies de surface au niveau de la ligne triple représentée sur la Figure 142.

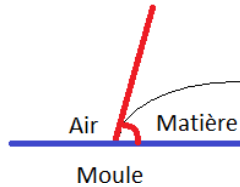


Figure 142 : Ligne triple (bleu) et angle de contact (rouge) au front d'avancée de la matière

Le coefficient d'étalement (S) défini comme $S = \gamma_{\text{SG}} - (\gamma_{\text{LG}} + \gamma_{\text{SL}})$ permet de savoir si le mouillage d'un liquide sur un solide est total ($S > 0$) ou partiel ($S < 0$) avec γ_{SG} la tension de surface du moule avec l'air, γ_{LG} la tension de surface de la formulation avec l'air et γ_{SL} la tension interfaciale entre le moule et la formulation. Pour un moule en inox, γ_{SG} est normalement très élevé permettant un bon étalement des liquides (à faible γ_{LG}) avec un très faible angle de contact et donc une très faible épaisseur répartie. L'angle de contact θ est défini par la loi de Young Dupré tel que $\cos \theta = (\gamma_{\text{SG}} - \gamma_{\text{SL}}) / \gamma_{\text{LG}}$. Cependant, le démoulant à base fluorée rajouté sur la surface du moule pour éviter toute adhésion entre la formulation réticulée et le moule fait chuter drastiquement γ_{SG} augmentant alors l'angle et donc l'épaisseur répartissable. Comme il a été vu dans l'état de l'art, chaque épaisseur répartie est associée à une viscosité (cf p 71). Ainsi, il existe une viscosité critique (η_{cr}) en dessous de laquelle la matière ne peut s'étaler et démouille de la surface.

Un autre défaut caractéristique est la présence de vagues gélifiées sur la surface interne de la pièce (c). Ces multiples fronts de matières appelés "hydrocystes" se développent à partir d'ondes sur la surface libre. Ces fronts de matière sont alors soumis aux forces gravitationnelles et s'orientent avec la rotation du moule. L'augmentation de la viscosité déstabilise cette formation par effet de résistance à la propagation de l'onde. Cependant, si la hausse de viscosité est trop brutale, les hydrocystes sont gélifiés en l'état et présents sur la pièce finale. Pour une même pièce, la longueur d'onde de ces hydrocystes est équivalente sur toute la surface en raison de la symétrie biaxiale du moule.

Dans le cas extrême où la masse injectée est très importante ou la température très élevée, la viscosité avant le gel est faible pour une conversion élevée. Ainsi, la matière ne peut se stabiliser en totalité sur la paroi et une flaque de grand volume persiste. Le flux rotationnel au sein de la flaque ne permet pas d'homogénéiser la température en son coeur. L'adiabaticité du coeur de la flaque provoque une accumulation de la chaleur et une prise en masse soudaine. La flaque gélifie et vient rebondir sur les parois arrachant la matière stabilisée laquelle moins soumise à l'exothermie possède un plus faible état d'avancement. Lors du démoulage, la flaque se présente sous la forme d'un cristal jauni en raison des très hautes températures atteintes à coeur et la matière sur les parois sous forme d'une toile d'araignée (d).

La présence en elle-même du thermocouple est susceptible de provoquer une perturbation du flux. En effet, dans le cas où des hydrocystes sont présents en surface interne, une vague est toujours amorcée au niveau du thermocouple. Cependant, lorsque

le cube est considéré "sans défaut", aucune perturbation ni défaut d'épaisseur ne sont retrouvés au niveau du thermocouple. Ainsi, il est un excellent moyen de déterminer en direct le temps SBR (t_{SBR}).

3.2 Influence des conditions opératoires sur la processabilité des époxy

Afin d'étudier la processabilité des formulations époxy et de comprendre leur écoulement, ces dernières ont été rotomoulées en conditions opératoires variables dans le moule cubique instrumenté. Pour chaque condition, la qualité de la pièce démoulée est mise en parallèle avec son suivi thermique in situ et rhéologique ex situ.

Trois formulations époxy ont été étudiées pour leurs fortes différences rhéocinétiques : DER 332 MXDA, DER 332 Jeffamine D400 et DER 332 Versamid 140. Leurs propriétés sont résumées dans la Figure 143 et le Tableau 51. Ils indiquent une grande réactivité de la MXDA et du Versamid 140 avec une forte enthalpie pour la MXDA. De plus, le Versamid 140 est très visqueux contrairement à la MXDA et la Jeffamine D400.

Durcisseur	MXDA	Versamid 140	Jeffamine D400
Enthalpie de réaction	510 J/g	250 J/g	370 J/g
Temps de gel (iso 80°C)	11 min	12 min	110 min
Viscosité initiale (25°C)	0,8 Pa.s	15 Pa.s	0,2 Pa.s
$T_{g\infty}$	126°C	85°C	45°C

Tableau 51 : Propriétés comparées des formulations époxy rotomoulées (DGEBA DER 332 + durcisseur)

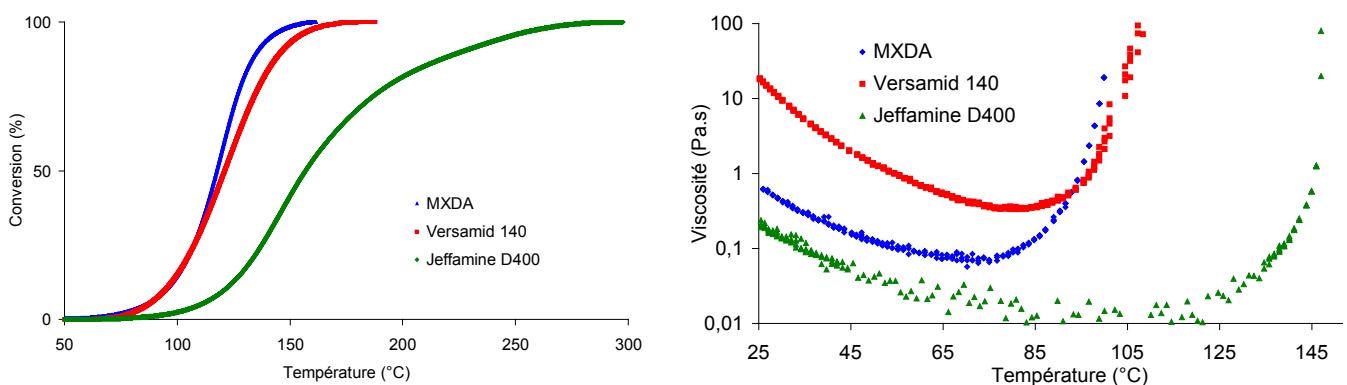


Figure 143 : Suivi cinétique (DSC 10°C/min) et rhéologique (ARES 5°C/min) DER 332 + durcisseurs

3.2.1 Température du four

La première variable étudiée est la température T_{pol} de consigne du four pendant la polymérisation. Les autres paramètres (vitesse des axes et masse injectée) sont maintenus constants. L'expérience est réalisée pour les deux formulations : DER 332 + MXDA ou Jeffamine D400. La Jeffamine étant moins réactive que la MXDA, les températures de consigne sont donc choisies plus élevées.

Le suivi de la température de la 1ère formulation DER 332 + Jeffamine D400, pour les cinq températures de consigne du four (80, 90, 100, 110 et 120°C) est représenté sur la Figure 144. Sur la même figure est donnée l'évolution de la viscosité associée à la température réelle mesurée. La viscosité SBR correspondant à la perte d'oscillations du thermocouple matière est mise en évidence par une flèche.

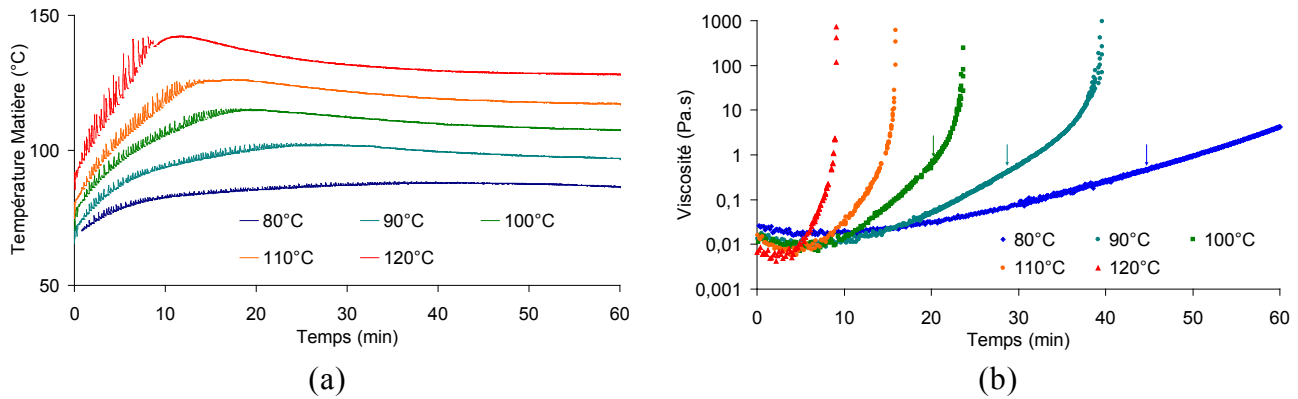


Figure 144 : Influence de la température du four T_{pol} sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière (DER 332 Jeffamine D400 - 10/7 - 540 g)

L'injection de la matière à température ambiante dans le moule préchauffé à $T_{pol} + 10^\circ\text{C}$ provoque une augmentation instantanée mais limitée de la température de la matière visible dès $t=0$. Le brassage de la matière suffit à homogénéiser la température dans la flaque. Plus la température de consigne est élevée plus la rampe thermique que subit la matière est violente. L'exothermie est alors d'autant plus notable et la gélification plus rapide. Une chute de viscosité est observée aux premiers instants liée à la hausse rapide de température. La viscosité minimale est d'autant plus rapide et basse que la température de consigne est élevée. De même, la hausse de viscosité associée à la polymérisation est d'autant plus brutale que la consigne est élevée.

Après une heure de consigne à 80°C et un refroidissement rapide, la formulation est parfaitement répartie sur les parois. Cependant, la matière est toujours visqueuse et ne peut pas être démoulée sans post-cuisson. En effet, le suivi rhéologique confirme que le gel n'est pas atteint. A 90°C et 100°C , les pièces sont correctes avec une répartition en épaisseur homogène. A 110°C , le cube présente des vaguelettes en surface interne invisibles à l'oeil nu mais perceptible au toucher. A 120°C , le cube présente des vagues très nettes en surface interne.

Le marquage de la viscosité SBR (η_{SBR}) sur la Figure 144 met en évidence deux points. D'une part, η_{SBR} n'est pas significativement affectée par la température dans cette gamme de température. D'autre part, plus t_{SBR} est proche du gel (t_{gel}), plus l'amplitude des hydrocystes augmentent. On en déduit que l'amplitude des hydrocystes est maximale à faible viscosité et qu'elle diminue avec la viscosité. De plus, une durée non négligeable à la viscosité SBR est nécessaire afin de les lisser avant la gélification.

Les pièces présentent toutes des bulles sphériques dans le volume de la pièce. Ce sont toujours des porosités fermées. On observe que les bulles tendent à être plus grosses avec la température mais sont moins nombreuses. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que plus la température de consigne est élevée, moins la matière est brassée avant de gélifier. Ainsi moins de porosités sont créées. Enfin, le volume de la bulle croît naturellement avec la température suivant la loi des gaz parfaits.

La même expérience est menée avec la 2nde formulation DER 332 MXDA avec des vitesses de rotation fixées à 10/7 et une masse de 270 g injectée avec 4 différentes températures de consigne du four (60, 70, 80 et 90°C). Le suivi thermique in situ de la matière ainsi que rhéologique ex situ sont présentés dans la Figure 145.

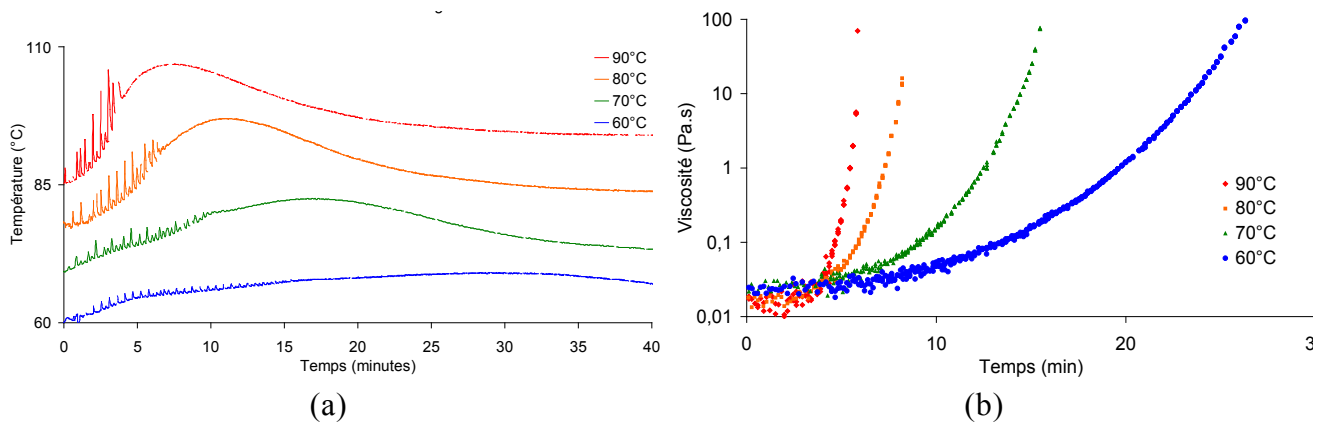


Figure 145 : Influence de la température du four sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière (DER 332 - MXDA - 10/7 - 270g)

Les évolutions sont similaires et cohérentes pour les deux systèmes étudiés. La MXDA étant plus réactive et plus exothermique que la Jeffamine D400, l'exothermie par rapport à la consigne est plus élevée pour la MXDA pour des températures de consigne et une masse plus faibles. De plus contrairement à la Jeffamine D400, la MXDA induit une $T_{g\infty}$ supérieure aux températures de consigne (126°C pour MXDA et 45°C pour D400). Cela induit qu'avec la MXDA, la réaction est soumise au phénomène de vitrification. Ainsi, pour $T_{pol} < T_{g\infty}$, plus T_{pol} est élevée, plus la conversion est maximisée en fin de réaction et donc l'exothermie globale émise pendant la transformation est importante.

La pièce rotomoulée à 90°C présente des vagues en surface interne alors que les autres pièces rotomoulées à plus faible température ne présentent aucun front de matière visible. Cependant au bout d'1h de consigne à 60°C, la pièce est très difficile à démouler sans la casser car elle est très fragile. La T_g mesurée en DSC à 10°C/min sur ce cube démoulé est de 73°C. Elle correspond à un taux de conversion de 75% d'après l'équation de DiBenedetto [PAS 90]. Bien que la pièce soit gélifiée ($\alpha_{gel} = 58\%$, $T_{gel} = 41^\circ\text{C}$) puis vitrifiée par l'augmentation de la T_g , la densité de réticulation est très faible. Cette conversion s'avère trop faible pour démouler sans la casser une pièce dont l'épaisseur est aussi faible. Dans ces cas-là, une post-cuisson est obligatoire au sein du moule pour augmenter la conversion du système et sa résistance mécanique.

Les quatre cubes présentent un à trois petits trous sur les sommets ou les arêtes. La surface de ces trous a été approximativement mesurée par la méthode de la pesée d'une feuille de papier découpée au contour du trou en tenant compte de l'effet des angles. Il est considéré que la masse surfacique de la feuille est homogène. La surface non couverte est quasiment équivalente pour tous les cubes sans évolution significative avec la température. Ce résultat est inattendu car la tension superficielle de la matière diminue avec la température et privilégie le mouillage. Cependant, il en est de même pour la tension superficielle du moule ce qui peut tendre à compenser l'effet attendu. Cette constatation confirme que η_{SBR} comme η_{cr} sont indépendants de la température.

La température de préchauffage du moule revêt une importance fondamentale sur la température initiale de la matière et donc sur son évolution. Un exemple est donné sur la Figure 146 avec deux températures de préchauffage comparées à $T_{pol}+5^{\circ}\text{C}$ et $T_{pol}+15^{\circ}\text{C}$. Les 10°C d'écart au préchauffage entraînent un écart de 7 minutes sur le t_{SBR} et 8 minutes sur le t_{gel} . Cette température de préchauffage a été fixée à $T_{pol}+10^{\circ}\text{C}$ pour tout le reste de la thèse.

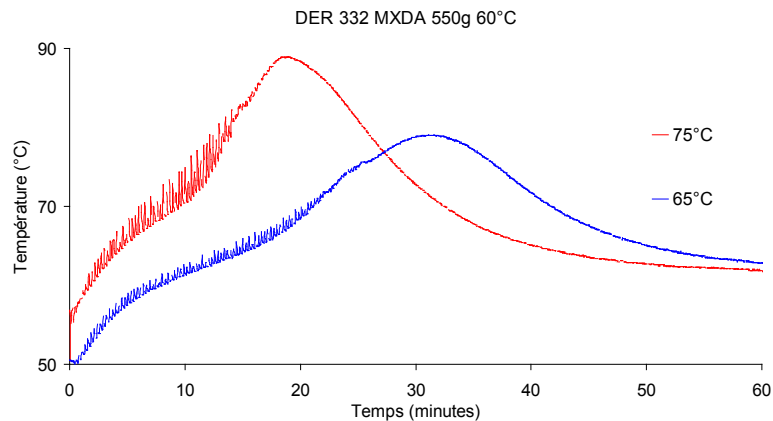


Figure 146 : Influence de la température de préchauffage sur la température de la matière (DER 332 - MXDA - 10/7 - 550g – $T_{pol} = 60^{\circ}\text{C}$)

3.2.2 Masse de matière injectée

Le second paramètre étudié est la masse de matière injectée dans le moule. Cette masse détermine directement l'épaisseur de la pièce suivant la densité du matériau considéré. L'étude est menée en faisant varier la masse injectée sur les deux formulations précédentes et en fixant la température (120°C pour la Jeffamine D400 et 60°C pour la MXDA plus réactive) et la vitesse des axes (10/7 rpm pour les deux). Les résultats thermiques et rhéologiques sont présentés sur la Figure 147 pour la Jeffamine et sur la Figure 148 pour la MXDA.

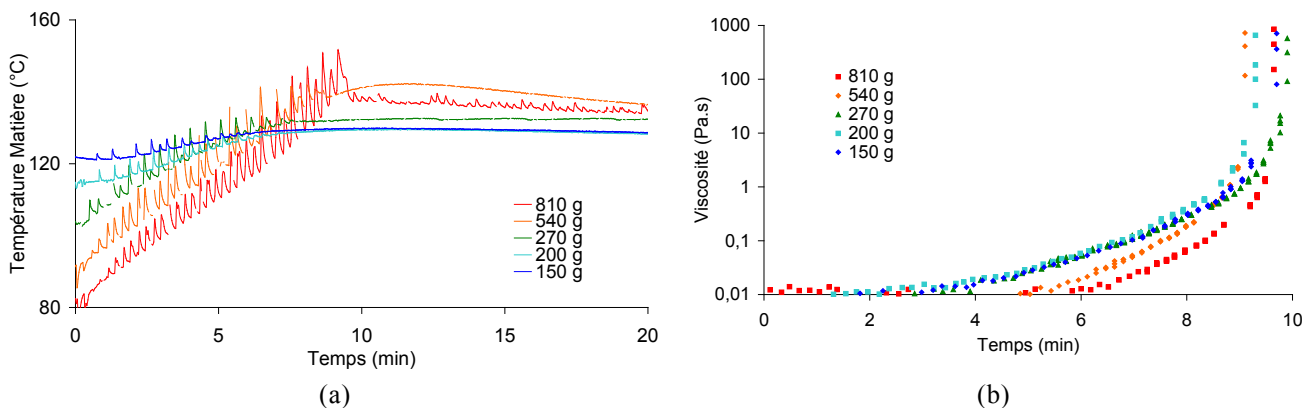


Figure 147 : Influence de la masse sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière (DER 332 + Jeffamine D400 - 10/7 - 120°C)

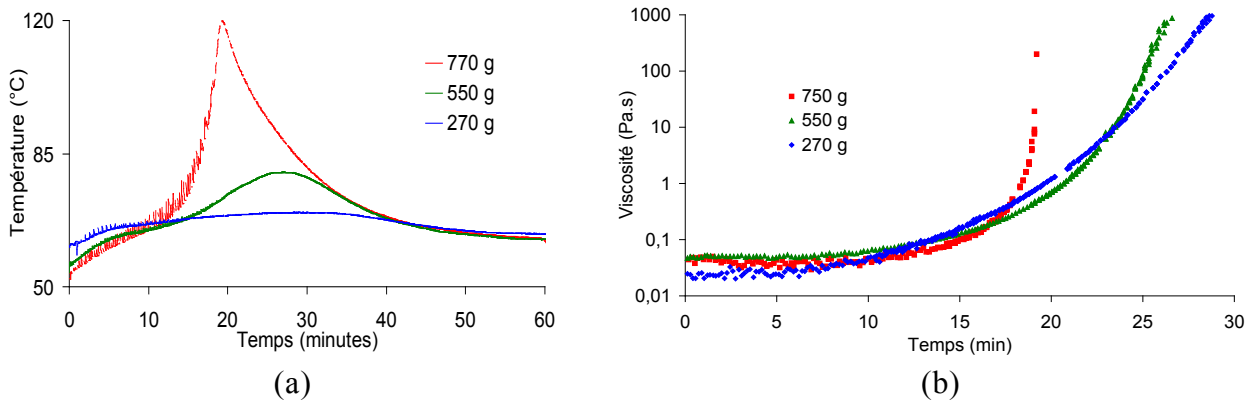


Figure 148 : Influence de la masse sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière (DER 332 + MXDA - 10/7 - 60°C)

Pour les deux durcisseurs, on observe que plus la masse injectée est importante, plus la température à $t=0$ est faible. Ce phénomène est dû au fait que la paroi du moule est fine. Ainsi, l'apport calorifique du moule à la matière est limité et est vite dilué par le volume de la flaque. A cela, il faut rajouter que plus la masse est importante plus le temps d'injection est long. Or l'injection est réalisée dans l'espace de service exposé à l'air libre ce qui refroidit le moule.

Ce décalage en température à $t=0$ est alors comblé par le chauffage du moule par le four puis largement inversé par la chaleur de réaction, elle-même proportionnelle à la masse.

La qualité de toutes les pièces rotomoulées de différentes masses est détaillée dans le Tableau 52. Ce dernier montre que la fenêtre de processabilité est largement limitée par la masse injectée.

Durcisseur (T° du four)	Masse injectée (g)	Qualité de la pièce
Jeffamine D400 (120°C)	150	Gros trous
	200	Petits trous
	270	Pièce correcte
	540	Vagues en surface interne
	810	Cristal + toile d'araignée
MXDA (60°C)	270	Petits trous
	550	Pièce correcte
	770	Vagues en surface interne






Tableau 52 : Qualité des pièces rotomoulées de différentes masses (DER 332 + durcisseur en rotation 10/7 rpm)

A faible masse, la matière ne peut pas couvrir l'intégralité de la surface ainsi on observe des trous sur la pièce pour les deux durcisseurs. La masse minimale dispersable a été estimée par régression linéaire avec la méthode de pesée du papier découpé. Elle est de 290g pour la formulation DER 332 MXDA correspondant à une épaisseur critique de 0,8 mm. Pour la formulation DER 332 Jeffamine D400, la masse minimale dispersable est de 220g pour une épaisseur critique de 0,5 mm. A forte masse, la rampe de température est plus brutale ce qui se traduit par une augmentation plus rapide de la viscosité (avec potentiellement un minimum de viscosité) avant d'atteindre la SBR. On observe encore que si la durée entre le régime SBR et le gel est trop courte, des hydrocystes apparaissent sur la surface interne. Plus la masse augmente, plus la viscosité SBR nécessaire pour tout répartir est élevée. Ainsi, une flaque d'autant plus

importante persiste lors de la rotation et augmente le risque de prise en masse à coeur. Un exemple parfait est la formulation DER 332 + Jeffamine D400 à 810g. La flaque gélifie et rebondit sur les parois écrasant le thermocouple "matière". Ce dernier n'enregistre alors que l'air interne car l'épaisseur répartie est très faible.

3.2.3 Fenêtres de processabilité

Afin de connaître l'intégralité de la fenêtre de processabilité de chaque formulation, la même démarche a été adoptée sur plusieurs masses et températures. Les résultats thermiques et rhéologiques sont donnés en annexe. Le Tableau 53 et le Tableau 54 récapitulent les résultats pour les formulations DER 332 + Jeffamine D400 et MXDA respectivement. Il est donné dans chaque cas, le temps SBR (t_{SBR}), le temps correspondant à la gélification (t_{gel}) et la viscosité SBR (η_{SBR}). La couleur de la case indique la qualité de la pièce finale telle que :

	Cristal jauni avec toile d'araignée
	Vagues en surface interne
	Vaguelettes en surface interne
	Pièce correcte
	Liquide visqueux

	Masse injectée (g)		
	270	540	810
140	5' / 7'		
130	6' / 8'		
120	7' / 10' / 0,1 Pa.s	10' / 10'	10' / 10'
110	11' / 18' / 0,08 Pa.s	16' / 17'	14' / 14'
100		20' / 23' / 0,8 Pa.s	21' / 22'
90		29' / 40' / 0,5 Pa.s	32' / 38' / 2 Pa.s
80		46' / >60' / 0,6 Pa.s	

Tableau 53 : Tableau de processabilité de la formulation DER 332 + Jeffamine D400 en rotation 10/7 rpm (t_{SBR} / t_{gel} / η_{SBR})

	Masse injectée (g)		
	270	550	770
90	4' / 4'		
80	7' / 9' / 0,2 Pa.s		
70	12' / 17' / 0,5 Pa.s	12' / 12'	
60	17' / 30' / 0,2 Pa.s	18' / 26' / 0,5 Pa.s	18' / 19'
50		38' / 50' / 1 Pa.s	34' / 40' / 2 Pa.s

Tableau 54 : Tableau de processabilité de la formulation DER 332 + MXDA en rotation 10/7 rpm (t_{SBR} / t_{gel} / η_{SBR})

La viscosité SBR augmente avec la masse mais aucune évolution significative n'a pu être déterminée avec la température. De plus, des défauts d'écoulement sont présents pour les hautes températures ou les fortes masses injectées car t_{SBR} devient trop proche du gel pour avoir le temps de disperser la flaque ou déstabiliser les hydrocystes.

La température catalyse la vitesse de réaction ainsi t_{SBR} et t_{gel} diminuent lorsque T_{pol} augmente. La masse injectée quant à elle induit 2 effets contraires : elle diminue la

température initiale par dilution de la chaleur de préchauffage et augmente l'exothermie. Ainsi, t_{gel} tend à suivre l'exothermie et diminue avec la masse pour les deux durcisseurs. Le phénomène est d'autant plus marqué avec la MXDA car la chaleur de réaction est plus élevée (510J/g contre 370J/g). En ce qui concerne t_{SBR} , les deux effets sont bien plus convolués et il est difficile de prévoir son évolution avec la masse injectée.

3.2.4 Exothermie et viscosité

La haute exothermie de la polymérisation et la faible viscosité initiale sont deux paramètres critiques pour le procédé. Leur influence sur la processabilité a été étudiée dans cette partie en faisant varier ces deux paramètres sans pouvoir réellement les déconvoluer.

3.2.4.1 Comparaison de deux durcisseurs

Les formulations DER 332 MXDA et DER 332 Versamid 140 ont été rotomoulées dans les mêmes conditions expérimentales (Figure 149). Elles possèdent la particularité de posséder une réactivité relativement proche avec des temps de gel quasiment identiques en conditions isothermiques. Elles se distinguent cependant par une viscosité initiale nettement plus élevée et une exothermie plus faible pour le Versamid.

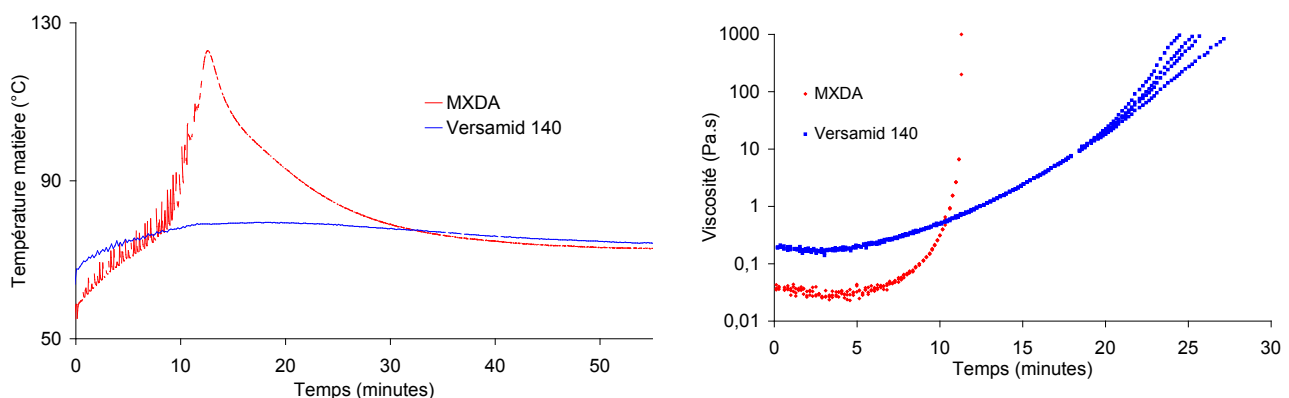


Figure 149 : Influence du durcisseur sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière - Rotomoulage DER 332 MXDA et Versamid 140 - 10/7 - 70°C - 550 g

Le double effet de la viscosité et de l'exothermie peut être observée. En effet, dès l'injection la formulation à base de Versamid bien plus visqueuse adhère à la paroi du moule. Le fort ratio surface sur volume améliore le transfert thermique et le préchauffage de la matière. Ainsi à $t=0$, ce système réactif est plus chaud que ne l'est la formulation à base de MXDA. Lors de l'activation de la réaction, l'exothermie du Versamid 140 est plus facilement extraite par la large surface de contact avec le moule. L'exothermie est alors trop faible pour identifier nettement les oscillations entre les températures de l'air interne et de la matière car un équilibre thermique se crée entre les deux. Néanmoins, l'augmentation de viscosité est lente et on peut donc supposer que t_{SBR} est éloigné du t_{gel} . La pièce finale ne possède ainsi aucun défaut d'écoulement. La formulation à base de MXDA est encore sous forme de flaque lors de l'activation de la réaction, ainsi sa chaleur de réaction plus élevée ne peut être facilement extraite et s'accumule. Une augmentation brutale de la viscosité au gel est observée et se traduit par la gélification d'hydrocystes.

La forte viscosité initiale et la faible exothermie de la formulation DER 332 Versamid 140 induit une très grande fenêtre de processabilité. Néanmoins, elle nécessite un apport énergétique maintenue lors de la polymérisation car sa faible exothermie ne permet pas d'autoentretenir la réaction.

Il est à noter que la forme des hydrocystes diffère selon le durcisseur utilisé. En effet, pour la DER 332 MXDA ou Jeffamine D400 les hydrocystes gelifiés sont orientés avec la rotation contrairement à la DER 332 Versamid 140 pour laquelle les hydrocystes sont toujours de forme circulaire pour des vitesses équivalentes. Cela peut s'expliquer par le fait que pour le Versamid 140, les hydrocystes se forment à plus haute viscosité. Par effet de résistance à l'écoulement, ils sont donc moins sensibles aux forces gravitationnelles.

3.2.4.2 Prépolymérisation

Si la formulation ne peut être modifiée en raison des propriétés physiques attendues, une alternative afin d'élargir la fenêtre de processabilité est de prépolymériser la formulation à injecter. On a vu dans le chapitre précédent que cette méthode permet d'augmenter la viscosité initiale et de diminuer la chaleur de réaction. De plus, un effet catalytique a pu être observé en raison des fonctions hydroxyles synthétisées lors de la prépolymérisation. Cette méthode a été adaptée pour la formulation DER 332 Jeffamine D400 à deux températures : 120°C (Figure 150) et 110°C (Figure 151) ainsi que pour la DER 332 MXDA à 70°C (Figure 152).

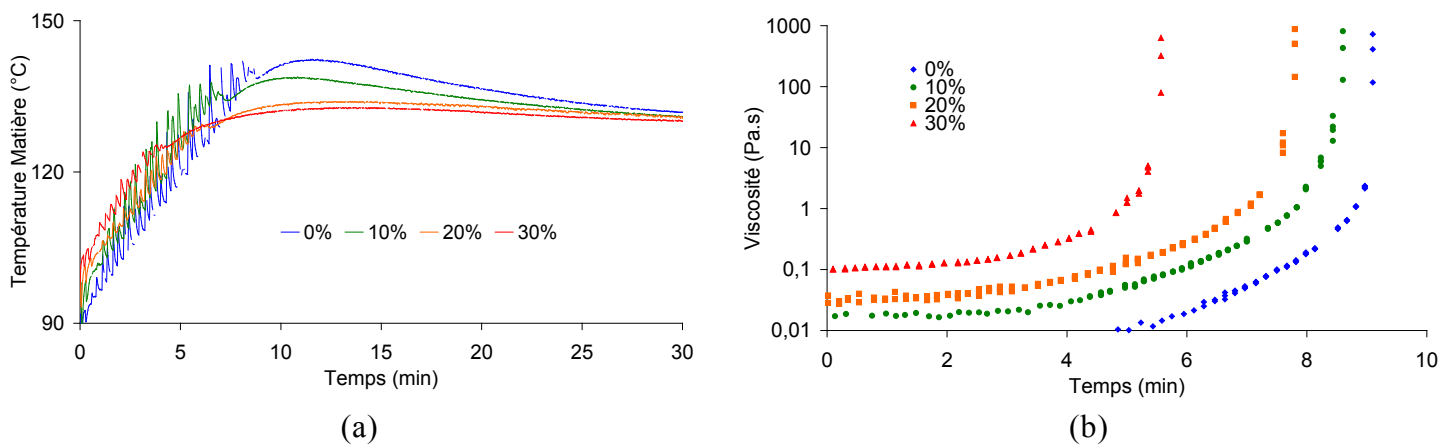


Figure 150 : Influence du taux de prépolymérisation sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière - Rotomoulage DER 332 - Jeffamine D400 - 10/7 - 120°C - 540g

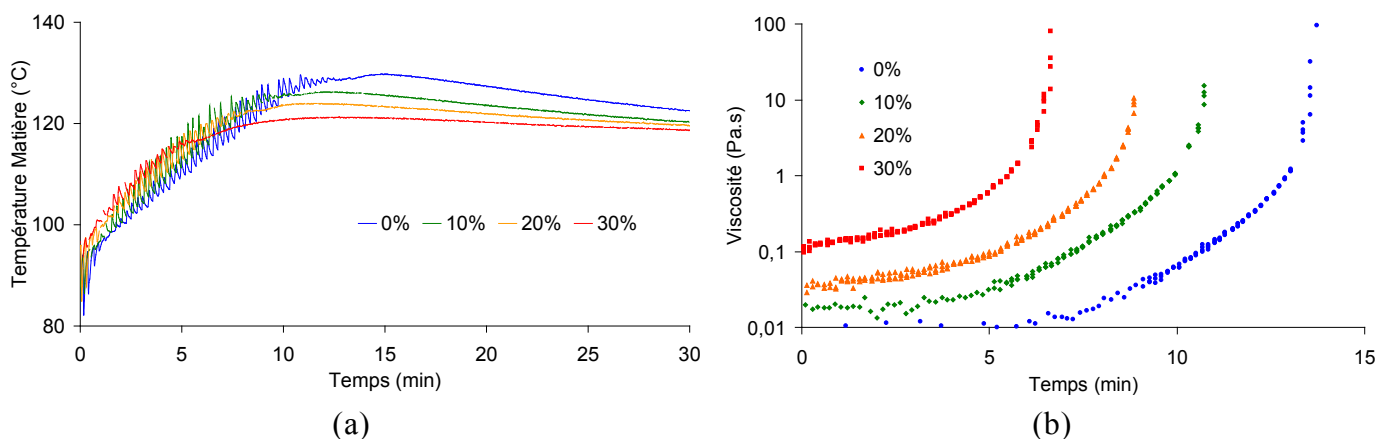


Figure 151 : Influence du taux de prépolymérisation sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière - Rotomoulage DER 332 - Jeffamine D400 - 10/7 - 110°C - 540g

Une augmentation de la température initiale avec la prépolymérisation est observée dans les trois cas. En effet, la plus haute viscosité de la matière au départ permet un meilleur mouillage et donc un meilleur ratio surface sur volume de la flaque favorisant le rendement du préchauffage. Cette augmentation de température induit une diminution très nette du temps de gel malgré une baisse très nette de l'exothermie.

Une diminution du nombre de porosités est observée avec la prépolymérisation. De même, la qualité des pièces finales s'améliore avec la prépolymérisation avec une diminution très nette de l'amplitude des hydrocystes. Cette étude confirme que la prépolymérisation est une bonne méthode afin d'améliorer la processabilité et la qualité des pièces.

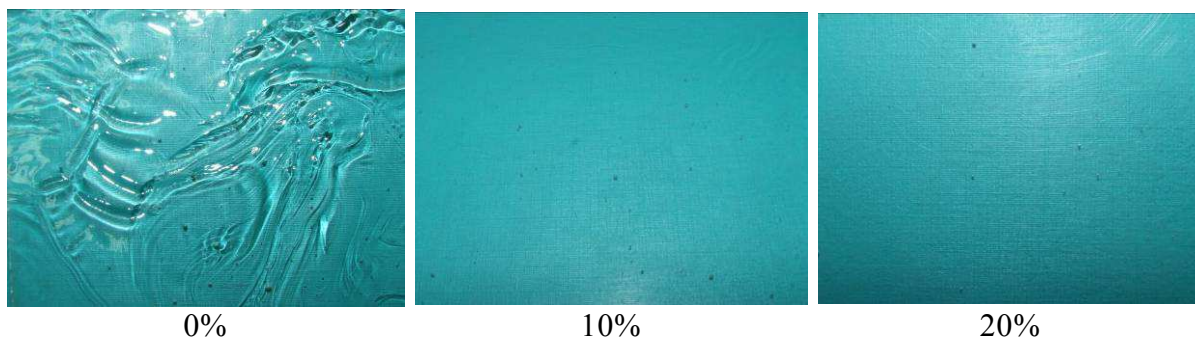
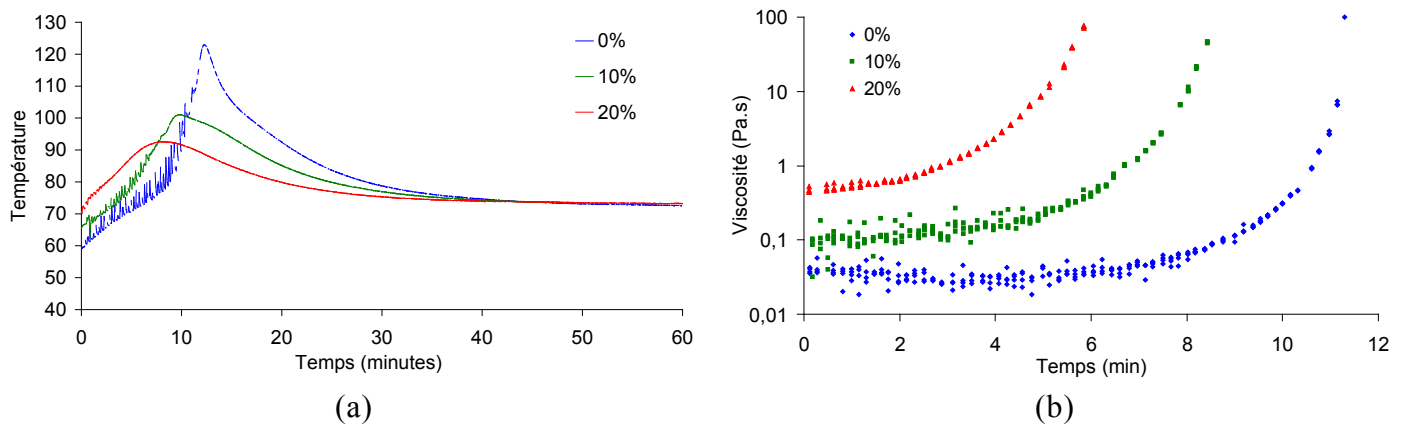


Figure 152 : Influence du taux de prépolymérisation sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière + qualité des pièces – Rotomoulage DER 332 - MXDA - 10/7 - 70°C – 540 g

3.2.4.3 Ajout d'additifs : copolymères blocs

L'ajout d'additifs dans la formulation induit la même conséquence qu'une prépolymérisation. L'étude rhéocinétique menée au chapitre précédent sur les formulations modifiées a conclu à une viscosité initiale plus élevée et une exothermie légèrement diluée. Un exemple est donné dans la Figure 153 avec l'ajout du copolymère bloc SBM E21 dans la formulation DER 332 Jeffamine D400.

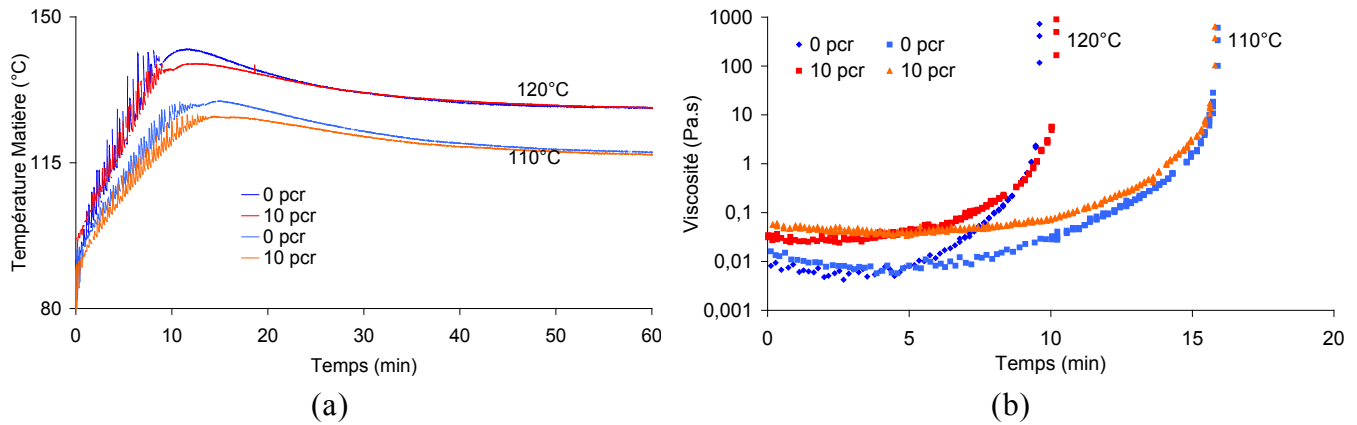


Figure 153 : Influence de la température du four et du taux en copolymère bloc sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière – Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 SBM E21 - 540 g – 10/7

Une augmentation de la viscosité d'environ une décade est observée avec 10 pcr de copolymère. De plus, l'exothermie est clairement diminuée d'une part par la dilution mais aussi par l'absorption de la chaleur par le moule. Contrairement à la prépolymérisation qui catalyse la polycondensation, la réactivité est ici très légèrement réduite par effet de dilution et se traduit par une hausse de la viscosité très lente. Une amélioration de la qualité de la pièce finale est observée dans tous les cas avec une diminution de l'amplitude des hydrocystes à 120°C et leur disparition totale à 110°C. Bien que la masse critique n'ait pas été déterminée pour les formulations modifiées, il est fort probable qu'elle diffère des formulations non modifiées. En effet, la tension de surface évolue avec la formulation. Beaucoup d'auteurs ont notamment observé sur les copolymères blocs une ségrégation d'un des blocs à la surface pour diminuer l'énergie du système. Ainsi, l'étalement peut s'avérer plus aisé pour une formulation modifiée avec pour conséquence une masse critique plus faible. Néanmoins, l'ajout du copolymère diminue la densité induisant pour une même masse injectée une augmentation de l'épaisseur à répartir.

Les copolymères blocs ont une grande influence sur la porosité. En effet, lorsqu'une bulle d'air est présente dans une formulation modifiée, le bloc possédant la tension de surface la plus faible va encercler la porosité. Le copolymère joue alors le rôle de tensio-actif et tend à stabiliser la bulle. Il ralentit les phénomènes de coalescence et de diffusion susceptibles de dégazer la matière. De même, l'énergie nécessaire à la formation de la bulle est proportionnelle à la tension interfaciale. Ainsi, comme le copolymère abaisse cette tension, les bulles sont plus facilement créées. Néanmoins, une diminution de la porosité a été observée avec l'ajout de copolymères. Le régime en cascades du fluide à faible viscosité est donc le responsable majeur de la présence de porosités sur les pièces. Une hausse de viscosité apportée par les copolymères a ainsi un effet bénéfique sur la diminution de la porosité.

3.2.4.4 Contrôle de l'exothermie par un refroidissement forcé

Si la formulation ne peut être modifiée ou prépolymérisée, il existe une alternative afin d'améliorer la processabilité. La cinétique de réaction peut être ralentie à l'approche du gel en sortant le moule du four pendant la polymérisation. La rotation du moule dans l'espace de service soumis à une ventilation d'air conduit à un refroidissement de la matière par extraction de la chaleur de réaction. Un exemple est donné dans la Figure 154 sur la formulation la plus exothermique DER 332 MXDA. La courbe rouge constitue la référence pour laquelle le moule reste dans le four à 70°C pendant toute la

polymérisation. Pour les courbes vertes et bleues, le moule est transféré dans l'espace de service en maintenant la rotation à partir de la flèche. On observe que par effet d'inertie dû au faible ratio surface sur volume de la flaque, la diminution de la température de la matière n'est pas instantanée. Cette diminution conduit à un ralentissement de la hausse de viscosité avant le gel. Ainsi, les cubes vert et bleu ne possèdent pas d'hydrocystes contrairement au cube rouge.

Le risque de cette démarche est de vitrifier le système réactif avant qu'il ne soit gélifié. Une rotomouleuse sans four équipée de canaux de refroidissement intégrés dans le moule reste le meilleur moyen de contrôler la température de la matière par un préchauffage et une extraction de la chaleur efficaces.

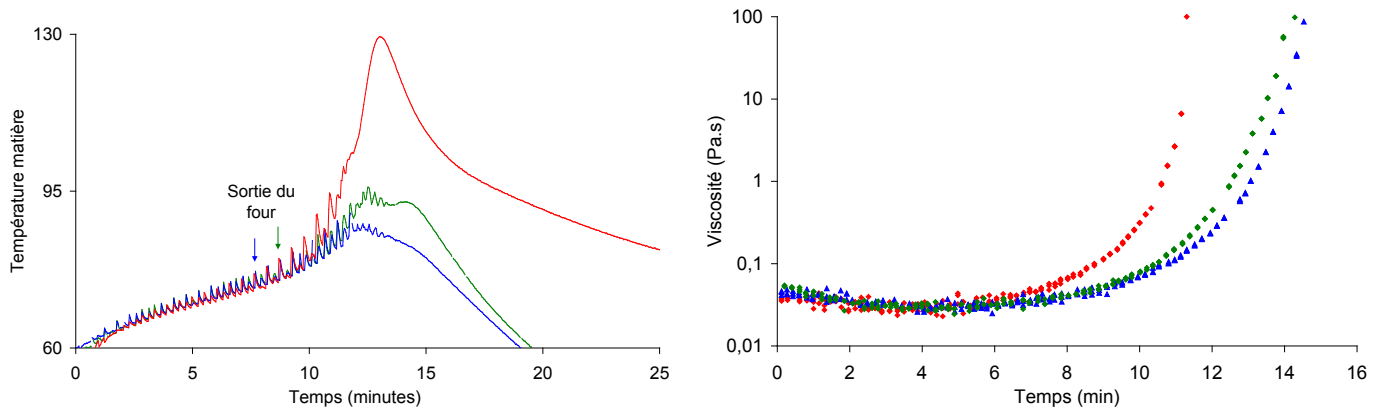


Figure 154 : Influence d'un refroidissement forcé sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière – Rotomoulage DER 332 MXDA – 10/7 – 70°C – 550 g

3.2.5 Vitesse des axes

Le choix de la vitesse des axes comprend deux notions interdépendantes : la vitesse angulaire moyenne $\omega = \sqrt{v_1^2 + v_2^2}$ et le ratio des vitesses $r = \frac{v_1}{v_2}$.

D'après l'étude de Crawford lors du rotomoulage d'un cylindre en monoaxe [CRA 03] l'épaisseur de matière répartie évolue avec la racine carrée de la vitesse tangentielle V , tel que $V=R\omega$ avec R le rayon moyen. La vitesse angulaire moyenne ω doit donc être adaptée au rayon représentatif du moule. En effet, plus ce rayon est petit, plus la vitesse des axes doit être élevée afin d'équilibrer la vitesse tangentielle réelle de la matière sur la paroi. Cette notion explique pourquoi les moules de grands diamètres ont généralement des épaisseurs plus homogènes que les petits sur des systèmes non réactifs.

La position du fluide dans le moule est associée à la résultante de trois forces : la force gravitationnelle le poussant toujours vers le point le plus bas du moule, les forces d'inertie associées à la vitesse prise par le fluide et les forces visqueuses luttant contre le cisaillement imposé. Plus le fluide est visqueux, plus les forces visqueuses sont prédominantes. Ainsi, au fur et à mesure que la viscosité augmente, la flaque se trouve de plus en plus en amont du point le plus bas du moule. Ainsi, il faudrait donc décélérer la vitesse angulaire au fur et à mesure que la viscosité augmente. Ce choix n'est à la connaissance actuelle jamais réalisé industriellement.

La seconde notion entendue dans le choix de la vitesse des axes est le ratio de ces vitesses lequel doit être adapté à la géométrie du moule. Lorsque le moule est sphérique, le point le plus bas du moule est toujours invariant et confondu avec le point à la verticale du centre des deux axes. Dans les géométries plus complexes, la position de ce point peut varier déviant alors la trajectoire imposée. Ainsi, dans le cube, la matière tend à longer les arêtes en raison des pentes imposées par les faces. Ce phénomène s'explique car la vitesse tangentielle de la matière accélère sur les faces et décélère une fois dans les arêtes. Il est alors très important d'imposer un ratio adapté à la géométrie limitant la durée passée dans une même arête et permettant la couverture intégrale des faces.

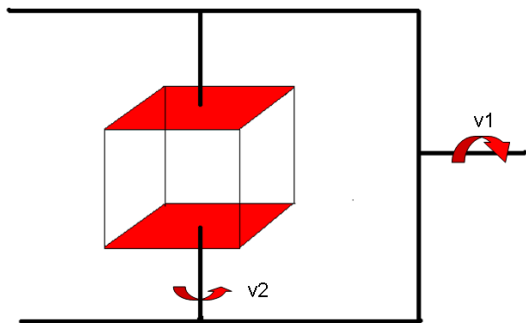
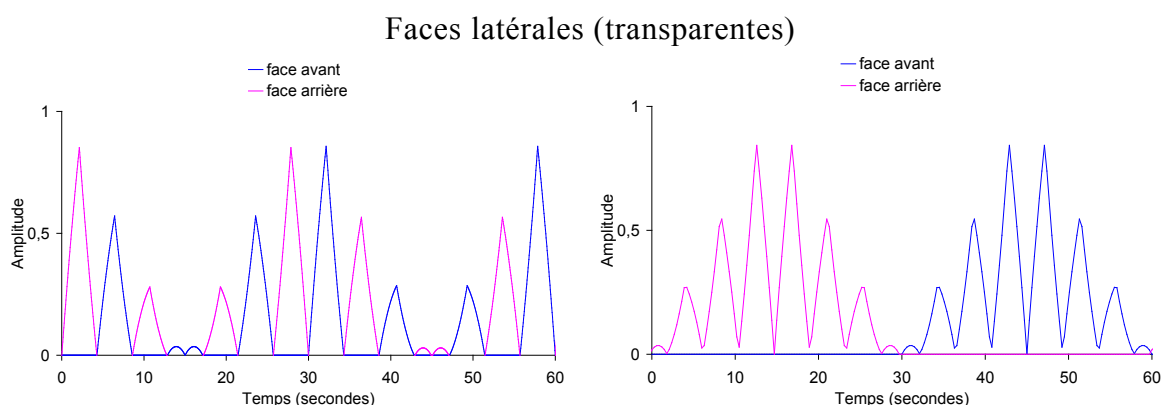


Figure 155 : Schéma représentatif du moule cubique et des axes de rotation de la rotomouleuse

Le moule cubique utilisé est quasiment symétrique sur les deux axes ainsi aucune face ne se différencie l'une de l'autre (Figure 155). Cependant, les faces utilisées pour fixer l'axe secondaire (faces rouges) sont favorisées par la couverture de la matière. En effet, pour un ratio différent de 1 et des vitesses différentes de zéro, la probabilité de présence sur la période des deux axes de la flaque sur une face latérale (blanche) est égale à n'importe quelle autre face latérale mais est deux fois plus faible que celle d'une face rouge. Ainsi, pour une géométrie plus complexe, l'axe secondaire doit toujours être fixé sur les faces les plus grandes pour privilégier leur couverture par la matière. De même plus la surface des faces rouges s'agrandit, c'est-à-dire plus le facteur de forme du moule s'élève, plus le ratio doit augmenter.

Dans le cas du cube, un ratio très élevé constitue une aberration car il induit un défaut d'alternance entre les faces latérales conjointes. Le ratio 2 ou 4 est aussi à éviter car ils produisent des trajectoires récurrentes symétriques ou antisymétriques sur les 4 faces latérales. Dans le cadre de cette thèse, le ratio a toujours été choisi supérieur à 1. Ce choix s'entend afin de permettre une alternance de la couverture des faces opposées sur la demi-période. Ce phénomène a pu être mis en évidence sur la Figure 156 par une modélisation numérique simple de la trajectoire du fluide dans le cube en rotation comparée en 7/1 (ratio >1) ou 1/7 (ratio <1).



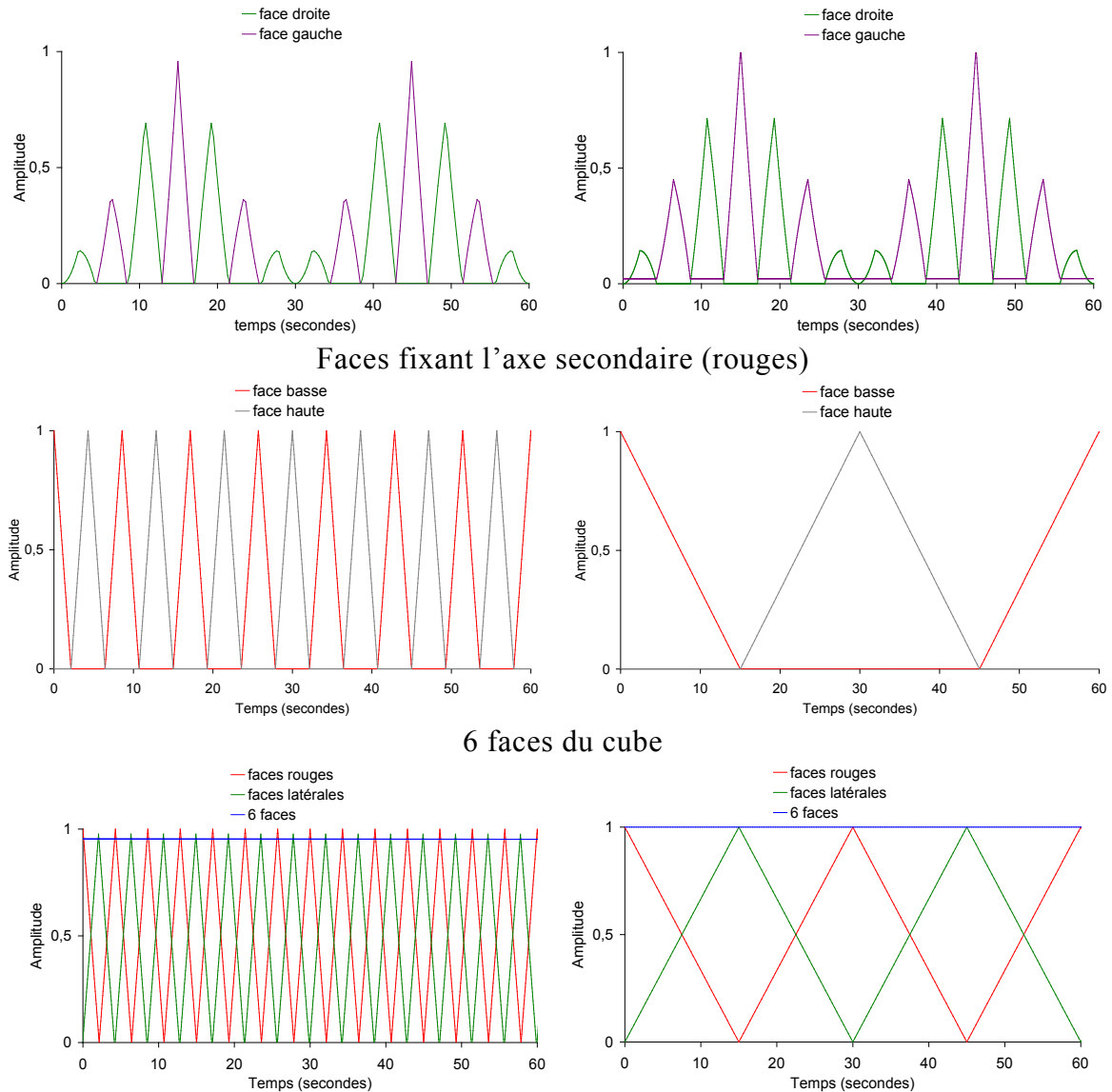


Figure 156 : Probabilité de présence de la flaque sur les faces par modélisation numérique de la trajectoire du fluide dans un cube en rotation 7/1 (à gauche) et 1/7 (à droite)

L'influence de la vitesse des axes sur la processabilité a été étudiée en fixant la température et la masse de matière sur la formulation DER 332 MXDA. Les suivis thermiques et rhéologiques sont donnés dans la Figure 157. Les vitesses réelles des axes ainsi que la qualité de la répartition sont données dans le Tableau 55.

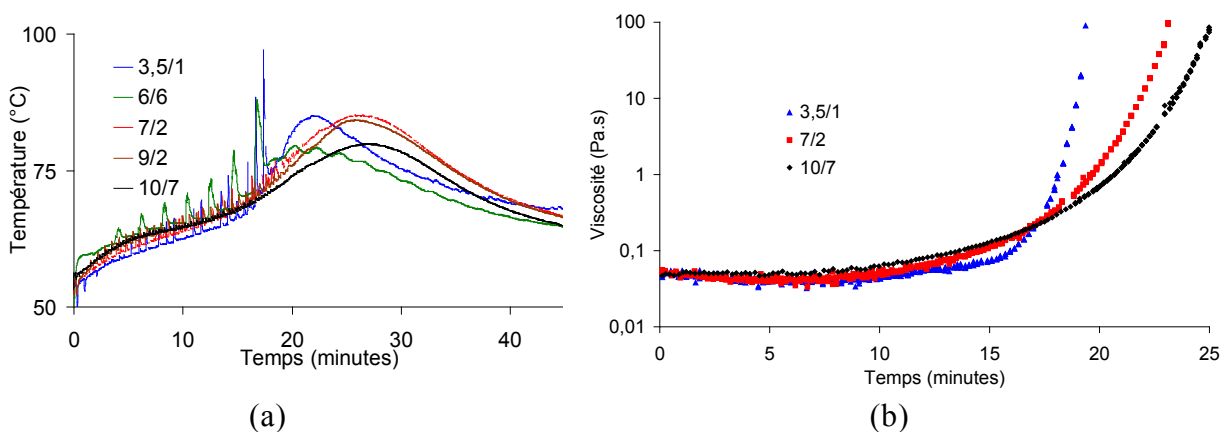


Figure 157 : Influence de la vitesse des axes sur (a) la température et (b) la viscosité de la matière (DER 332 MXDA - 540g - 60°C)

v1 / v2 consigne (rpm)	v1 / v2 réel (rpm)	ω réelle (rpm)	r réel	Qualité de la répartition	Nombres de porosités
3,5 / 1	3,7 / 0,7	3,7	5,3	Cristal jauni avec toile d'araignée	/
6 / 6	6,2 / 5,6	8,3	1,1	Vague en surface interne / Trous	+
5,8 / 6,3	6 / 6	8,5	1	Demi-cube	+
7 / 2	7,2 / 1,7	7,4	4,2	Ok	++
9 / 2	9,2 / 1,7	9,4	5,4	Ok	++
10 / 7	10,2 / 6,6	12,1	1,5	Ok	+++

Tableau 55 : Qualité de la pièce suivant la vitesse des axes (DER 332 MXDA - 540g - 60°C)

Des différences sont observées d'une part sur la fréquence des oscillations et d'autre part sur leur amplitude. A faible ω , la fréquence des oscillations est faible car la flaque tourne tout doucement. Par exemple pour la rotation en 3,5/1 de faible ω , la flaque persiste très longtemps au même endroit ainsi la chaleur s'y accumule. Cela se traduit par une amplitude très importante des oscillations et une prise en masse de la flaque. A haute ω , la fréquence des oscillations est élevée ainsi la flaque est continuellement brassée limitant le risque de prise en masse. De plus, la haute vitesse tangentielle permet de répartir la matière à plus faible viscosité. Ce contact avec le moule permet d'éliminer une partie de l'exothermie de la réaction ce qui ralentit la montée de viscosité avant le gel. Ainsi, la qualité de répartition de la matière est bonne pour les vitesses 7/2, 9/2 et 10/7.

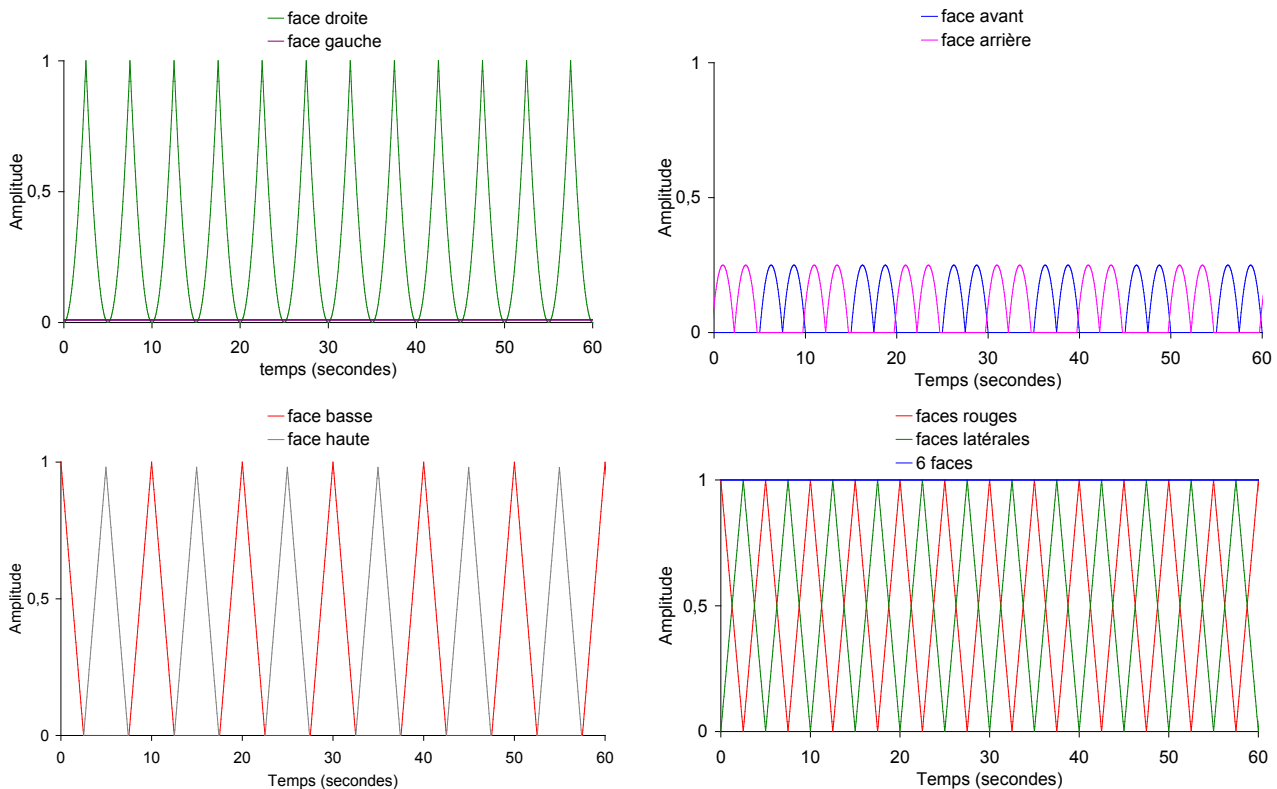


Figure 158 : Probabilité de présence de la flaque sur les faces par modélisation numérique de la trajectoire du fluide dans un cube en rotation 6/6

Cependant une haute vitesse angulaire n'est pas une condition suffisante pour obtenir une bonne pièce comme le montre les rotations 5,8/6,3 et 6/6. Dans ce cas-là, les ratios

sont très faibles et induisent que la matière repasse quasiment toujours sur une même trajectoire très courte. Ce phénomène participe à l'adiabaticité et à la persistance de la flaque car l'épaisseur répartie est limitée sur une faible surface du moule. Ainsi, des manques de matière pouvant atteindre la moitié du cube dans le cas extrême du ratio égal à 1 sont retrouvés sur les pièces. Un ratio égal à 1 est le seul cas ne permettant pas la couverture totale du cube sur la période des deux axes. En effet, la modélisation numérique (Figure 158) confirme qu'une rotation en 6/6 n'est susceptible de couvrir complètement que les deux faces rouges et une seule face latérale.

Afin de distinguer l'influence de la vitesse quadratique du ratio, la même démarche a été adoptée sur la formulation DER 332 Jeffamine D400 en faisant varier ω mais avec un ratio quasiment constant. La température et la masse ont été fixées afin d'induire des hydrocystes dont l'amplitude permet de différencier la qualité de l'écoulement.

Le Tableau 56 liste les vitesses utilisées et la qualité des pièces finales. Les photos de la paroi de chaque cube sont illustrées sur la Figure 159. Elles mettent en évidence que l'augmentation de la vitesse quadratique ω diminue l'amplitude des hydrocystes mais augmente le nombre de porosités. La baisse d'amplitude des défauts d'écoulement provient de la diminution de la viscosité nécessaire pour atteindre le régime SBR associée à l'augmentation de la vitesse tangentielle de la matière. L'augmentation du nombre de bulles avec ω est très significative. Les porosités sont donc majoritairement provoquées par le brassage de la matière à haute vitesse et faible viscosité.

v1 / v2 consigne (rpm)	v1 / v2 réel (rpm)	ω réelle (rpm)	r réel	Amplitude des hydrocystes	Nombre de porosités
6 / 4	6,2 / 3,6	7,2	1,8	+++	+
8 / 5	8,2 / 4,6	9,4	1,8	++	++
10 / 7	10,2 / 6,6	12,1	1,6	+	+++

Tableau 56 : Qualité de la pièce suivant la vitesse des axes – Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 550g - 110°C

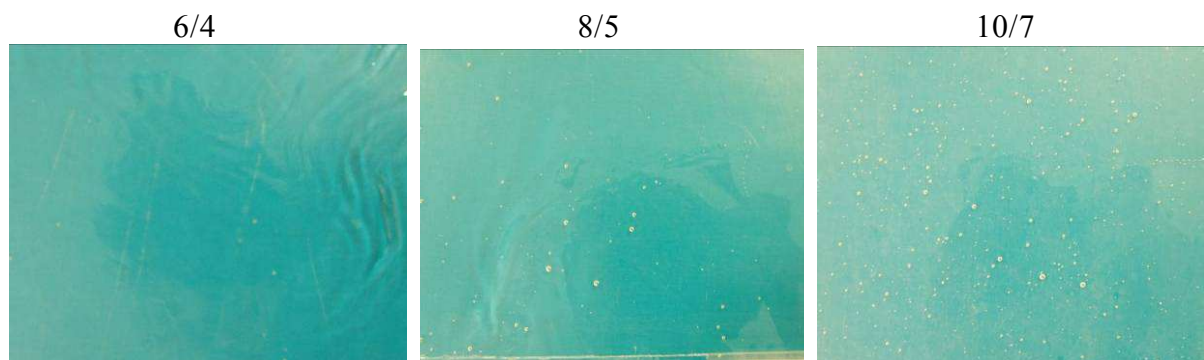


Figure 159 : Photos par transparence de la paroi des cubes selon la vitesse des axes – Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 – 550g – 110°C

Le suivi thermique de la matière lors du procédé représenté sur la Figure 160 montre que l'amplitude des oscillations est d'autant plus faible que ω est élevé. Cela confirme qu'une haute vitesse de rotation favorise l'extraction de la chaleur de réaction due au brassage et à l'augmentation du ratio surface sur volume du fluide.

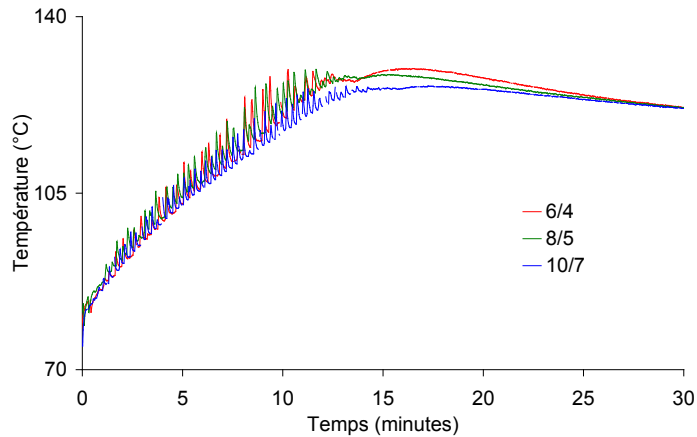


Figure 160 : Influence de la vitesse des axes sur la température de la matière (DER 332 Jeffamine D400 - 550g - 110°C)

La formation de porosités dans les fluides peu visqueux constitue la limite d'utilisation des hautes vitesses. Les hautes vitesses des axes 10/7 ont été choisies pour les études menées dans cette thèse afin d'obtenir une fréquence élevée de points de mesure sur le mouillage du thermocouple matière. Ainsi nous obtenons plus de points pour déterminer le temps critique et donc la viscosité SBR. Néanmoins, ces hautes vitesses provoquent un grand nombre de porosités sur les formulations fluides DER 332 MXDA et DER 332 Jeffamine D400 et sont à proscrire pour l'application.

3.2.6 Multicouches

Les différents essais ont montré que les fortes épaisseurs nécessitent des faibles températures de polymérisation en raison de la haute viscosité nécessaire afin d'atteindre le régime SBR. Ces faibles températures entraînent des allongements très importants du temps de cycle pouvant mettre en péril la concurrentialité du procédé. Afin d'éviter ce désagrément, le procédé peut être divisé en plusieurs couches successives. Chaque couche est alors injectée dès que la précédente a été répartie et gélifiée à hautes températures (Figure 161). Un évent cylindrique entrant dans le moule à près de 10 cm de longueur et 1 cm de diamètre permet l'injection des couches internes à l'aide d'un entonnoir.

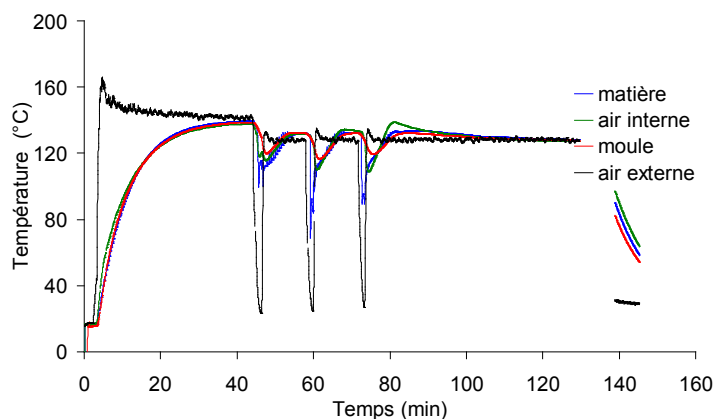


Figure 161 : Suivi thermique d'un cycle de rotomoulage en multicouches - DER 332 Jeffamine D400 - 10/7 - 120°C - 3 x 270 g

La Figure 162 compare le suivi de la température de la matière et de l'air interne sur le rotomoulage de cubes en bi-, tri- et quadri-couches avec la formulation DER 332

Jeffamine D400 à 120°C. Le temps initial ($t=0$) correspond au moment où le moule chargé à 270g est transféré dans le four en rotation. Chaque couche supplémentaire pèse également 270 g.

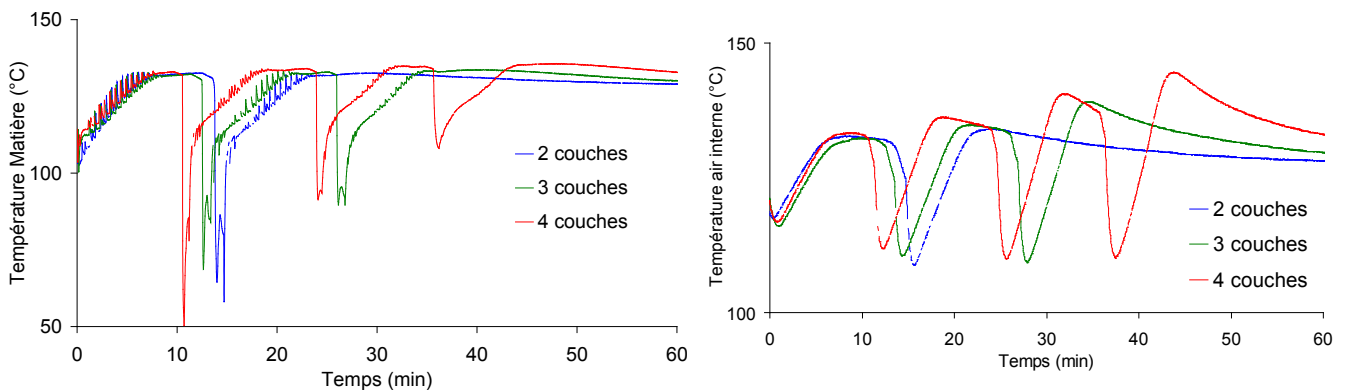


Figure 162 : Suivi de (a) la température matière et de (b) l'air interne en multicouches – Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 10/7 - 120°C - 270 g par couche

L'injection d'une nouvelle couche à température ambiante provoque une diminution violente de la température matière et à moindre ampleur de celle de l'air interne. A forte viscosité, la matière surmoule le thermocouple "matière" et écrante la mesure pour les couches suivantes. La mesure en air interne met en évidence que la chaleur de réaction et de chauffage par le moule s'accumule dans l'air interne au fur et à mesure des couches. Cette accumulation est d'autant plus importante que la couche suivante est injectée tôt. En effet, l'exothermie résiduelle de la couche précédente est d'autant plus élevée que sa conversion est faible. Elle est moins marquée sur la température matière car la chaleur est lentement extraite à travers elle de l'air interne vers le moule.

La chaleur de réaction de la formulation DER 332 Jeffamine D400 est faible et permet ainsi de reproduire quasiment la même évolution thermique et rhéologique pour chaque couche. Ainsi, les 3 cubes réalisés en multi-couches ne possèdent aucun défaut d'écoulement. Chaque couche étant injectée juste après la gélification, aucune interface n'est visible.

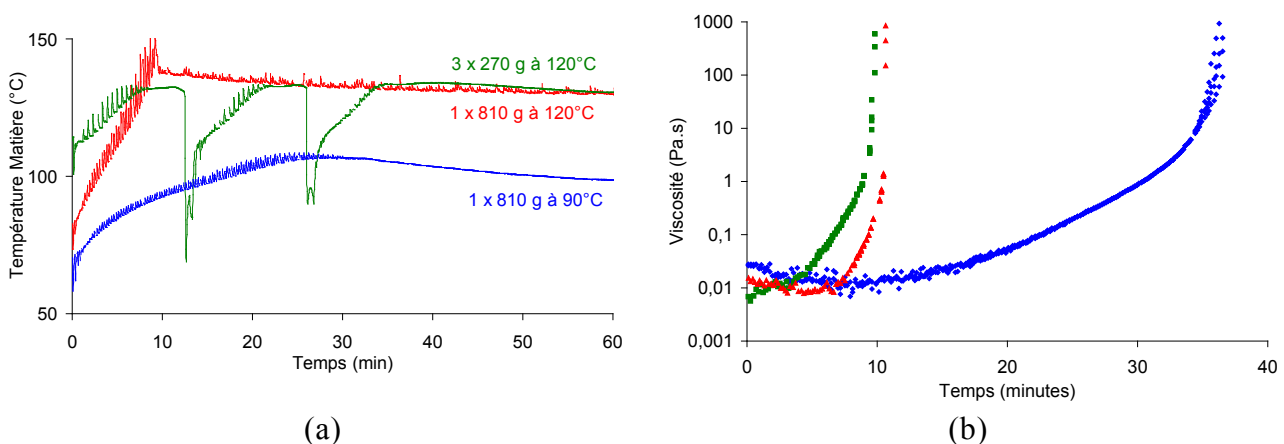


Figure 163 : Suivi de la température (a) et de la viscosité (b) de la matière - Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 10/7 - 810 g - monocouche (bleu et rouge) et tricouche (vert)

La Figure 163 compare le rotomoulage d'une pièce de 810g à 120°C en une (courbe rouge) ou trois couches (courbe verte). En une seule couche, la flaque prend en masse et rebondit sur les parois et le thermocouple. En effet, à cette forte masse la hausse de

viscosité est trop brutale pour une viscosité SBR très élevée. Le triple-couche permet de chauffer chaque flaque plus efficacement au départ. Ainsi, l'évolution de la viscosité est strictement croissante et plus lente que pour la masse complète. Comme l'épaisseur de chaque couche est faible, la viscosité SBR l'est également ainsi la flaque est dispersée bien avant de gel. Une nouvelle couche peut être rotomoulée toutes les 10 minutes soit un temps de rotomoulage effectif de 30 minutes auquel il faut rajouter le temps des injections.

Pour obtenir une bonne pièce à 810 g en une seule couche, il est nécessaire de diminuer la température du four de 30°C soit 90°C. Le temps de gel est alors de 37 minutes. Ainsi, les temps de cycle sont plus ou moins comparables avec les deux méthodes.

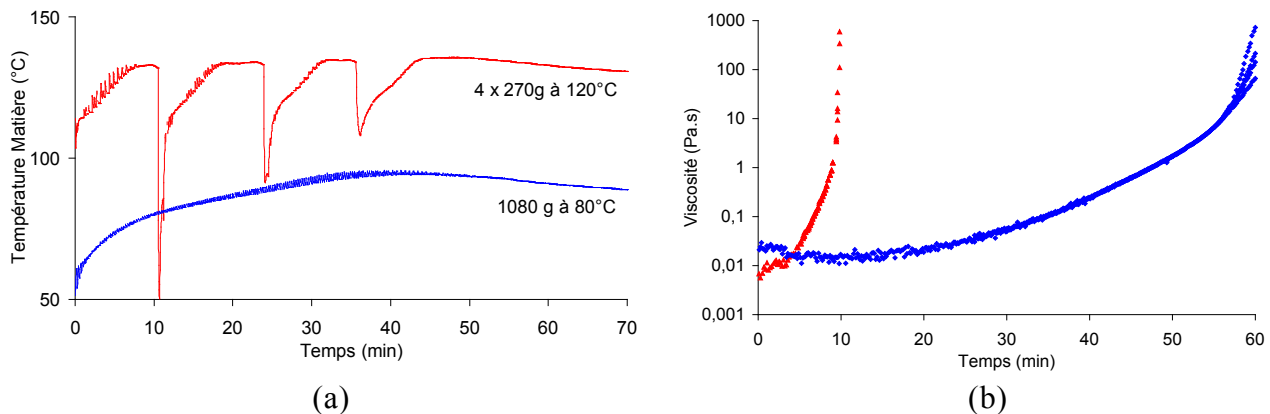


Figure 164 : Suivi de la température (a) et de la viscosité (b) de la matière - Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 10/7 – 1080 g - monocouche (bleue) et quadricouche (rouge)

Cependant si l'on augmente la masse d'encre 270 g soit 4 couches de 1080 g en tout (Figure 164), le temps de cycle effectif pour une pièce sans défaut devient égal à environ 45 minutes en quatre couches et supérieur à 60 minutes en une seule couche à 80°C.

Le procédé en multicouches est particulièrement adapté pour les fortes épaisseurs permettant une dissipation dans le temps de l'exothermie permettant son extraction continue par les parois du moule. De plus, la diminution de la viscosité SBR permet d'obtenir des temps de gel courts pour chaque couche.

Si le procédé en multicouches est relativement simple avec une formulation peu exothermique, il est plus critique sur la formulation DER 332 MXDA dont l'enthalpie de réaction atteint 510 J/g. Dans ce cas là, le temps d'injection de chaque couche est un facteur critique. S'il est trop faible, deux risques peuvent se présenter. Le premier est de voir la première couche s'effondrer des parois lors de l'arrêt de la rotation pour l'injection suivante car la viscosité SBR diminue avec la vitesse. Il est essentiel que la couche répartie soit donc gélifiée avant l'injection suivante. Le second risque est une montée trop brutale de la température de la seconde injection pouvant aller jusqu'à un défaut d'écoulement. Un exemple est notamment présenté sur la Figure 165. Quand bien même la seconde couche est injectée à une température proche de la première, la 2nde chauffe plus vite que la première. Cela s'explique car d'une part la 1^{ère} couche émet encore de la chaleur cumulant les exothermies et d'autre part la première couche écrante le transfert thermique entre la seconde couche et le moule ralentissant l'extraction de la chaleur.

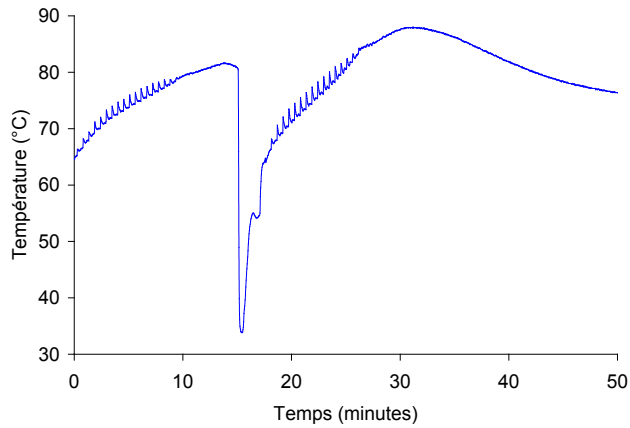


Figure 165 : Suivi de la température matière. Rotomoulage DER 332 MXDA - 70°C - 10/7 - 2 x 270 g

Lorsque la couche suivante est injectée plus tard, l'exothermie de la couche précédente est en partie dissipée par le moule et prévient donc une accumulation de la température dans la flaque. Cependant, si le temps d'injection est augmenté entre deux couches, la conversion s'élève sur la première couche répartie. Au delà de l'augmentation du temps de cycle, deux problèmes peuvent alors se poser. Le premier est la diminution du nombre de fonctions réactives sur la première couche. Elle peut provoquer une faiblesse en adhésion entre les couches pouvant endommager les propriétés mécaniques notamment en fatigue par délaminage. Le second problème à envisager est la vitrification de la 1^{ère} couche avec l'augmentation de la Tg limitant alors les interactions chimiques nécessaires à l'adhésion entre les couches.

La formulation DER 32 MXDA, très exothermique, nécessite donc pour les masses importantes de diminuer la température du four au fur et à mesure des couches (Figure 166). Une autre alternative est de diminuer les masses injectées sur les couches suivantes afin de limiter l'exothermie et la viscosité SBR.

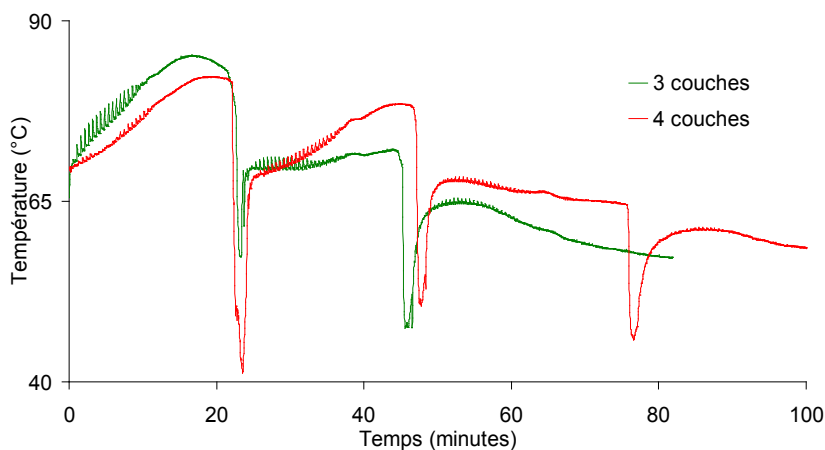


Figure 166 : Rotomoulage multicouches DER 332 MXDA -10/7 rpm - 270 g par couche, courbe verte : 75°C/60°C/50°C, courbe rouge : 70°C/65°C/55°C/50°C

3.2.7 Porosités

La présence de porosités constitue l'un des principaux défauts retrouvés sur les procédés de transformation induisant le mouvement d'un fluide présentant une surface libre. Cette porosité peut provenir de 3 phénomènes :

- l'injection turbulente de la matière dans le moule,
- le brassage du fluide dû à la rotation lors d'un régime en cascades,
- et le dégazage à haute température d'espèces volatiles dans la formulation.

Inversement, une bulle est susceptible de spontanément disparaître selon trois voies :

- la dissolution du gaz dans la résine par augmentation de la limite de saturation avec la température et la pression,
- la coalescence avec une autre bulle pour diminuer l'interface gaz/liquide,
- et la diffusion de la bulle jusqu'à la surface libre avec qui elle coalesce. Ce phénomène est le seul qui entraîne une véritable augmentation de la densité apparente du matériau.

Les résines polyépoxydes étant considérées comme polaires et non volatiles, on peut considérer que la formulation et l'air sont immiscibles (pas de diffusion de gaz vers la résine et inversement). Ainsi, la porosité peut être décrite par la loi de Laplace-Young :

$$P_b - P_r = 2 \gamma / R_b$$

avec P_b la pression dans la bulle, P_r la pression dans la résine, γ la tension superficielle à la limite de séparation et R_b le rayon de la bulle.

La transparence des matériaux polyépoxyde a permis d'évaluer à l'œil nu la porosité des pièces transformées et l'influence des conditions opératoires sur leur nombre et leur diamètre. Toutes les porosités observées sont de forme sphérique car la vitesse de cisaillement est trop faible pour entraîner une anisotropie de la pression du gaz pouvant déformer ellipsoïdalement la bulle. De même, la dispersion des bulles est tout à fait homogène dans le volume des pièces indiquant que leur apparition précède la répartition.

La vitesse des axes semble être le premier facteur influençant la présence de porosités. Plus la vitesse est élevée, plus le nombre de bulles augmente en raison du brassage de la matière. Le diamètre des bulles quant à lui est surtout influencé par la masse. Plus l'épaisseur de matière est importante, plus les bulles sont grandes. Cette observation notamment constatée sur les multicouches s'explique par la coalescence de plusieurs bulles lors de la rotation d'une flaque de grand volume ou par l'augmentation rapide de la viscosité permettant la répartition brutale d'une grande épaisseur. Le rayon de la porosité augmente en moindre mesure sous l'effet de la température en raison de la hausse de P_b selon la loi des gaz parfaits.

La porosité dépend aussi de la formulation en termes de viscosité et d'affinité avec l'air. En effet, si la viscosité initiale est faible, le fluide peut subir un régime en cascades lors de la rotation du moule. Dans ce cas, la flaque ne longe pas la paroi du moule mais s'effondre sur elle-même enfermant de l'air dans sa chute. Inversement, les fortes viscosités permettent la répartition plus tôt de la matière sur les parois. Cependant, elles ralentissent voire stoppent la diffusion de la porosité au sein du fluide. Ainsi, les fortes viscosités préviennent la création de porosité mais empêchent aussi leur élimination et inversement pour les faibles viscosités.

Les porosités présentes dans la flaque sont susceptibles de disparaître par coalescence avec l'air interne si lors de la remontée de la matière sur le moule la surface de la bulle est mis en contact avec la surface libre. Ainsi, plus la couche de matière possiblement dispersable à chaque instant est fine, plus la probabilité de dissiper la bulle dans l'air interne augmente. L'élimination des porosités ne peut donc avoir lieu que pour des hausses de viscosité très lentes.

La comparaison des différents durcisseurs entre eux a permis d'observer expérimentalement que les cubes à base de Versamid 140, très visqueux possèdent beaucoup moins de porosités que les cubes à base de MXDA ou Jeffamine D400 bien plus fluides.

3.3 Elargissement du domaine d'étude

Afin d'élargir les conclusions portées sur le moule cubique avec les formulations polyépoxydes, un nouveau moule ainsi qu'une nouvelle matière a été étudiée.

3.3.1 Changement de moule : liner 2L

Le moule "liner 2L" est de forme cylindrique d'un volume d'environ 2 litres et inclut deux inserts métalliques en ces fonds. Le "liner 2L" constitue une version à plus petite échelle du liner d'un réservoir de type IV. Ces deux inserts en inox constituent les connectiques du réservoir et sont appelées les "embases". Elles sont glissées dans le moule afin d'être surmoulées. Elles sont retenues contre la paroi par un ressort. Du ruban ou de la graisse téflon assure l'étanchéité du moule aux plans de joints.

Les pas de vis des deux embases ont été utilisés pendant le procédé. Un évent rentrant en silicone a été installé à travers le 1^{er} pas de vis afin d'égaliser les pressions internes et externes ainsi que pour réaliser une seconde injection. Dans le second pas de vis a été vissée une pièce en téflon jusqu'à ce qu'elle affleure la surface interne de l'embase. La pièce a été percée de deux trous d'1,5 mm de diamètre sur toute sa longueur. Ainsi, deux thermocouples K peuvent traverser la pièce. Le premier thermocouple dépasse de 10 cm à l'intérieur du moule et enregistre donc la température "interne". Le second thermocouple dépasse à peine du téflon et suit l'écoulement de la matière. Contrairement au moule cubique équipé d'un presse-étoupe, la longueur dépassante du thermocouple n'est pas parfaitement contrôlée pour le liner. De plus, le téflon possède une tension de surface très faible et n'est pas représentatif de celle du moule. Enfin, la pièce en téflon tend à écranter la température perçue. Ainsi, au regard des nombreuses incertitudes, la viscosité SBR n'a pas été mesurée dans ce moule. Néanmoins, les mesures thermiques sont parfaitement répétables comme illustrées sur la Figure 167.

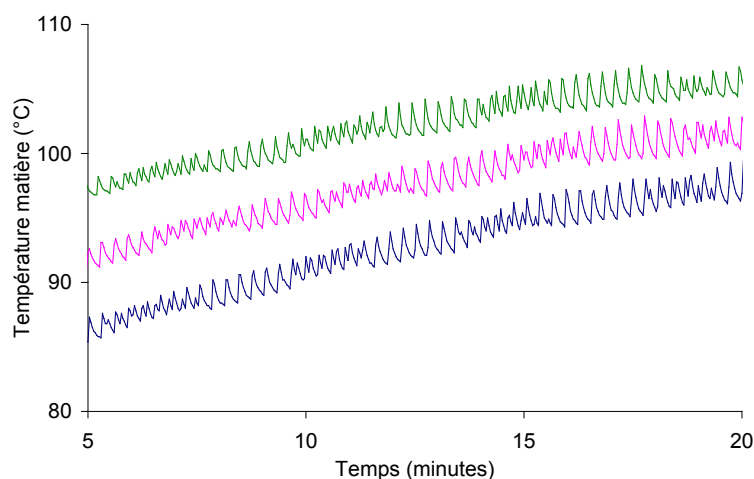


Figure 167 : Suivi thermique de la formulation DER 332 MXDA lors du rotomoulage en 8/2 sur liner 2L (3 essais identiques décalés en ordonnée)

L'analyse des oscillations du thermocouple "matière" met en évidence qu'à vitesses équivalentes, les moules cubique et liner provoquent la même fréquence d'oscillations (Figure 168) liée à une rotation angulaire identique.

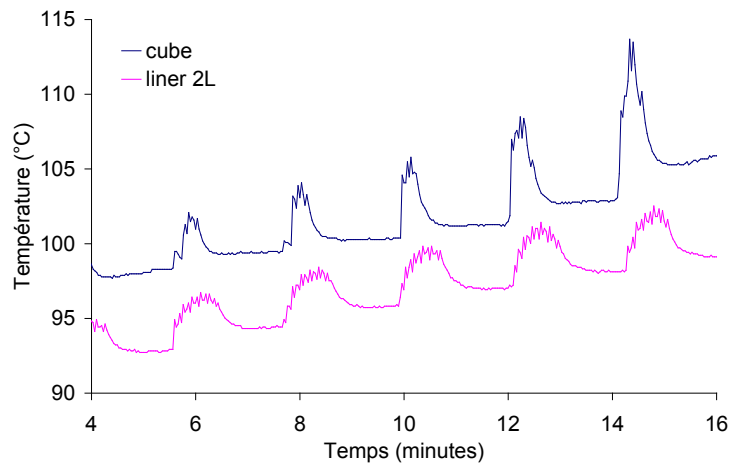


Figure 168 : Comparaison des oscillations perçues par le thermocouple "matière" en rotation 6 / 6 rpm dans le moule cubique et liner 2L

De même, des défauts d'écoulement identiques sont retrouvés entre le liner et le cube comme illustrés sur la Figure 169. Si la masse et/ou la température sont trop élevées des vagues apparaissent en surface interne et peuvent aller dans les cas extrêmes jusqu'à la prise en masse de la flaque rebondie sur les parois (cristal jauni + toile d'araignée).



Sans défaut



Hydrocystes



Prise en masse de la flaque

Figure 169 : Défauts d'écoulement dans le liner 2L

Il s'avère que les fenêtres de processabilité des formulations sont plus petites pour le moule « liner 2L » que pour le cube. En effet, pour une même épaisseur de matière et les mêmes conditions de rotomoulage, la répartition est toujours meilleure dans le cube. Ce phénomène s'explique parce que l'épaisseur de la paroi du moule « liner » est bien plus faible que celle du moule cubique. Ainsi, le préchauffage du moule transmet peu de chaleur à la matière au départ. Et inversement, le moule peut difficilement absorber l'exothermie de la matière lors d'une réaction chimique violente (Figure 170). Le fort ratio longueur sur diamètre du moule induit aussi la tendance de la flaque à persister dans les fonds du cylindre. Enfin, pour une même vitesse de rotation, la vitesse tangentielle moyenne dans le cube est plus élevée que dans le liner car le rayon moyen du cube est largement supérieur à celui du liner. Ainsi, pour une même épaisseur, la viscosité SBR est plus élevée dans le liner et exige donc une polymérisation plus lente.

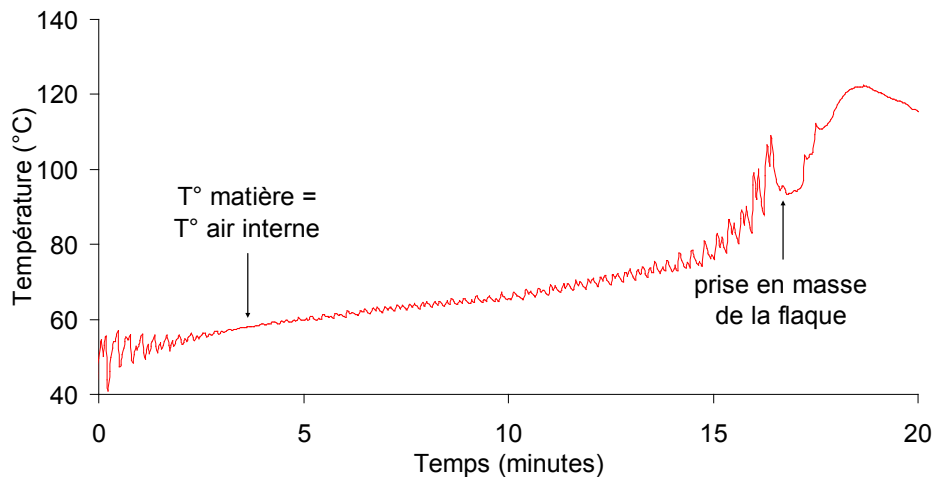


Figure 170 : Suivi de la température matière dans le moule liner 2L – Prise en masse de la flaque

Ainsi, afin d'améliorer le chauffage de la flaque et de disperser l'exothermie, la majorité des pièces ont été réalisées en double couche. La 2nde couche est toujours soumise à une température de consigne du four plus faible que la 1^{ère} quelque soit la matière. Le refroidissement est lancé dès la gélification afin que la réaction soit la moins avancée possible. Ce défaut de conversion maximise les liaisons covalentes avec la structure composite lors de la cuisson de ce dernier.

Les embases sont dégraissées et sablées avant d'être insérées dans le moule pour y être surmoulées. Le dégraissage au dichlorométhane permet d'éliminer les traces d'huile provenant de l'usinage. Cette étape permet d'élever la tension de surface de l'embase diminuant alors l'angle de contact. La rugosité de l'embase apportée par le sablage quant à elle permet d'augmenter la surface de contact entre l'embase et la matière. Cependant, le mouillage de cette rugosité par la matière est critique. Ainsi, les formulations très visqueuses et/ou aux tensions de surface élevées sont incapables de remplir la rugosité et démouille très facilement en raison du lit d'air perçu par la matière (phénomène d'hyperhydrophobie). Ce phénomène provoque une adhésion médiocre à cause de la faible surface de contact entre l'embase et la matière. De plus, l'air coincé entre l'embase et la matière provoque des concentrations de contraintes importantes pouvant aller jusqu'à la rupture. Ce paramètre de rugosité sur insert constitue un des avantages du rotomoulage réactif par rapport au procédé classique. En effet, les monomères liquides possèdent des tensions de surface et des viscosités moindres par rapport au polymère fondu. Ainsi, ils épousent mieux la rugosité. Un autre avantage de cette rugosité sur l'adhésion est le phénomène d'hystérèse de l'angle de contact. Lors du passage du liquide sur la surface rugueuse, l'angle de contact est plus élevé que celui sur une surface lisse. Et inversement, lors du démouillage de la matière l'angle de contact devient bien plus faible que celui de la surface lisse. Ainsi, bien que le mouillage d'une surface rugueuse soit difficile, son démouillage s'avère encore plus difficile. De plus, pour le rotomoulage réactif la rugosité de l'embase limite les flux en cascades liées à une trop faible tension de surface par rapport aux forces de gravité lorsque la matière passe à la verticale. L'épaisseur minimale dispersable est ainsi bien plus faible sur l'embase que sur le moule surfacé avec du démoulant.

La présence des inserts constitue néanmoins une difficulté supplémentaire pour le rotomoulage en raison de leur géométrie. En effet, l'embase possède une rigole permettant une fois surmoulée de retenir mécaniquement l'insert. Cependant, au fond

de cette rigole, le rayon de courbure est négatif et l'épaisseur de polymère maximale. Ainsi, la déformation due au retrait y est la plus sévère et se produit dans le sens de la décohésion embase-polymère. Ce défaut indétectable pour une pièce opaque est parfaitement visible sur une formulation transparente comme l'époxy. En effet, la lame de vide présente entre la matière et l'embase fait apparaître l'acier plus clair par réflexion optique (Figure 171).

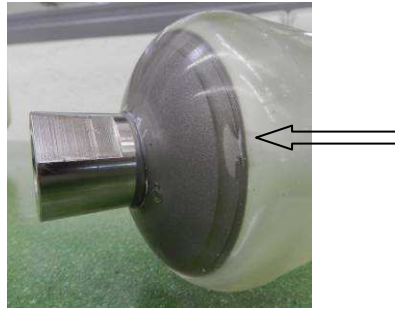


Figure 171 : *Lame de vide entre l'insert et la matière*

Un second défaut provoqué par l'embase est la présence de trous de matière sur la surface externe de l'embase (Figure 172) associés à une fine pellicule collante au fond de ces cavités lors du démoulage. Les pellicules sont présentes côté embase et côté moule.



Figure 172 : *Cavitations sur l'embase*

La formulation à l'état quasi initial (avant gel) possède un faible nombre de Reynolds, ainsi elle est accélérée quand elle s'écoule sur l'embase en raison de la diminution de la section, puis décélère en sortie de l'embase quand la section s'agrandit. Selon le théorème de Bernoulli, une augmentation de la vitesse d'un fluide provoque une diminution de la pression tel que :

$$V^2/(2g) + z + P/(\rho.g) = \text{constante}$$

Avec v la vitesse du fluide, z l'altitude, P la pression, ρ la masse volumique et g l'accélération de la pesanteur.

La formulation et l'embase étant considérées incompressibles, ce sont les bulles d'air piégées dans la formulation ou dans la rugosité de l'embase sablée qui cavitent provoquant une séparation de l'écoulement et des cavités sur la pièce finie. Plus la dépression augmente, plus le rayon de courbure des cavitations s'agrandit d'après la loi de Laplace Young. Cette loi explique que les cavitations sont d'autant plus larges que l'écoulement se rapproche du sommet de l'embase où la section est la plus petite. Ces cavitations provoquent une difficulté très nette du démoulage des fonds en raison de la dépression créée entre le liner et le moule.

Au voisinage le plus immédiat de la paroi, la vitesse est très faible voire nulle ce qui permet d'expliquer la fine pellicule de matière présente sur l'embase et sur le moule dans le fond des cavitations. Cette fine pellicule est collante laissant supposer que la réaction n'y est pas terminée contrairement au reste de la pièce. La dépression a dû entraîner une diminution proportionnelle de la température (loi des gaz parfaits) limitant alors la cinétique de réaction en surface. Cette fine pellicule continue de polymériser après démoulage. Elle est aussi la preuve que ces cavités ne proviennent pas d'un démouillage de la matière.

Afin d'éviter ces cavitations, il faudrait retirer le ruban téflon assurant l'étanchéité au sommet de l'embase pour provoquer la coalescence des cavitations avec l'air externe par égalisation des pressions. Cependant, les formulations très fluides seraient susceptibles de fuir. Une formulation plus visqueuse empêcherait les fuites et préviendrait l'augmentation du diamètre des bulles lors de la dépression. La solution la plus simple consiste à diminuer la section en rapprochant l'embase le plus près possible du moule. Cette conformation prévient une trop forte accélération du fluide à cœur et supprime totalement le phénomène de cavitations. Néanmoins, ces cavitations ne constituent pas un dommage mécanique pour le réservoir car la matrice époxyde du préimprégné peut fluer librement à l'intérieur lors de la cuisson.

Pour valider le potentiel des polyépoxydes pour le stockage hyperbare, des liners époxy ont été fabriqués comme démonstrateurs. Ils ont été soumis au test de mise sous pression hydraulique décrit par la norme pour l'application. Une résistance minimale de 4 bars pendant 5 minutes est exigée pour un liner sans coque composite. Ce test a été réalisé avec une pompe à main hydraulique et a été suivi d'une montée continue de la pression jusqu'à la rupture du liner. Pour ce test, une post-cuisson a été effectuée afin de simuler la cuisson du composite et ainsi terminer la polycondensation. Les résultats sont décrits dans le Tableau 57.

Formulation	Conditions de rotomoulage	4 bars (5 min)	Pression rupture
DER 332 MXDA	200 g en 8/2 à 55°C 200 g en -8/-2 à 45°C	OK	19 bars
DER 332 MXDA	200 g en 8/2 à 55°C 200 g en -8/-2 à 40°C	OK	18 bars
DER 332 Jeffamine D400	200 g en 8/2 à 90°C 200 g en -8/-2 à 80°C	OK	22 bars
DER 332 Jeffamine D400	200 g en 8/2 à 90°C 200 g en -8/-2 à 80°C	OK	20 bars

Tableau 57 : Résultats des tests hydrauliques réalisés sur les liners époxy

Tous les liners ont résisté au test des 5 minutes à 4 bars. L'augmentation de la pression a vu la rupture de tous les liners autour des 20 bars. Les analyses vidéos et post-mortem ont mis en évidence un seul mode de rupture lié à la décohésion de l'époxy en fond de rigole de l'insert dans la zone supérieure (Figure 173). La décohésion tend à suivre le profil de la rigole jusqu'au déchaussement complet de l'embase provoquant la fracture du polymère sur la circonférence.

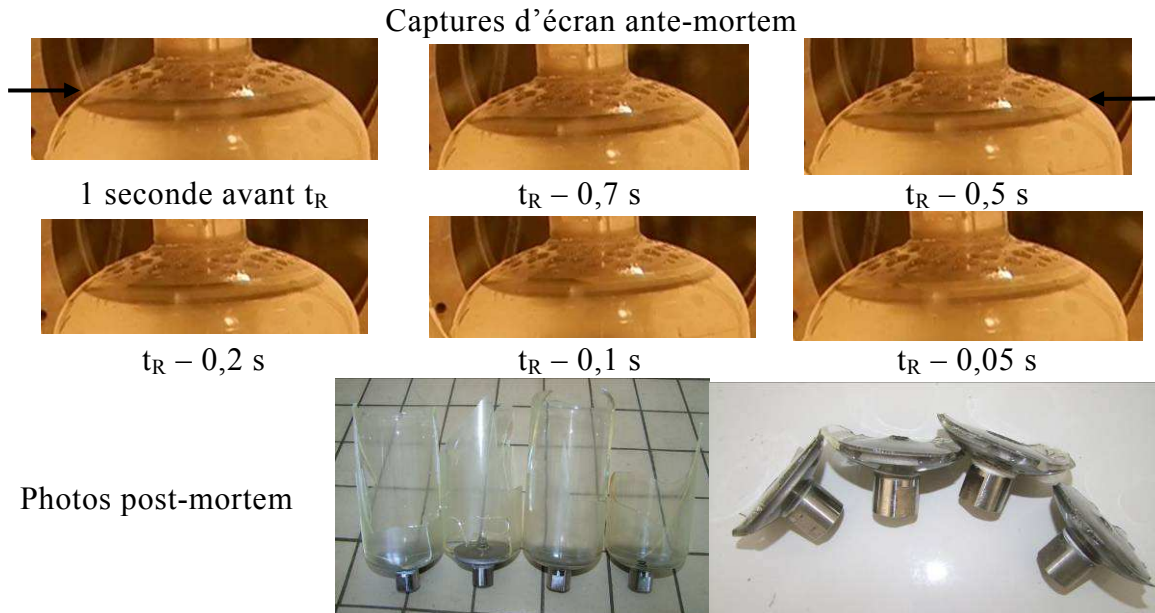


Figure 173 : Décohésion symptomatique du polymère en fond de rigole de l'insert provoquant la rupture des liners sous pression hydraulique (t_R =moment de la rupture)

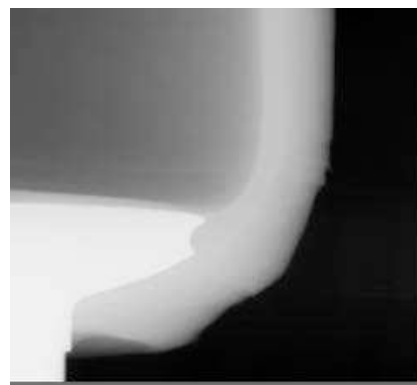
Ce mode de rupture indique que l'adhésion entre l'insert et le polymère constitue le point mécaniquement le plus fragile de l'ensemble. Néanmoins, dans le cadre du réservoir complet, le déchaussement de l'embase est prévenu par la structure composite surbobinant les fonds par rapport au cylindre. Ainsi, deux liners époxy ont été sablés bobinés puis post-cuits comme démonstrateurs d'un réservoir de type IV (Figure 174). Les radios aux rayons X faites sur les réservoirs selon 3 angles confirment l'absence de jeu entre le liner et la structure composite contrairement aux liners en PEA6 ou en polyuréthane. La frontière entre le liner époxy et le composite n'est d'ailleurs pas clairement définie sur un cliché zoomé (Figure 175).



Figure 174 : Liners époxy rotomoulés, sablés puis bobinés



Figure 175 : Radios aux rayons X d'un liner époxy bobiné



3.3.2 Changement de matière : PEA6

La processabilité du PEA6 est moins complexe que celle des polyépoxydes car la réaction d'amorçage est instantanée, l'exothermie est faible et la hausse de viscosité toujours croissante et moins brutale que la gélification des thermodurcissables. Cependant la qualité de la synthèse est problématique. En effet, la réaction nécessite d'être totale pendant le procédé car aucune post-cuisson ne peut réamorcer le mécanisme chimique. L'attention portée à la qualité de la synthèse nous a obligés à modifier le cycle du procédé.

Ainsi, la matière est injectée dans le moule préchauffé lequel est instantanément remis en rotation. Cependant, le moule n'est pas transféré dans le four mais laissé à l'air libre dans l'espace de service pendant la polymérisation. Ce refroidissement imposé pendant la polymérisation possède plusieurs avantages :

- l'air interne préchauffé est plus chaud que la matière ce qui permet de favoriser la dissociation de l'amorceur au niveau de la surface libre afin de consommer rapidement l'humidité potentielle,
- l'équilibre chimique est favorisé dans le sens de la polymérisation en fin de réaction ce qui limite le taux en monomères résiduels,
- le refroidissement débuté dès la polymérisation constitue un frein à la cristallisation pour limiter le retrait aux embases et la rigidité du matériau.
- de plus, ce refroidissement raccourcit le temps de procédé car la pièce est démoulable 30 minutes après l'injection.

Les faibles exothermies de polymérisation et de cristallisation du PEA6 sont instantanément absorbées par les parois du moule cubique. Elles ne sont donc pas perceptibles par le thermocouple « matière » dans le cube contrairement au moule liner 2L. Ainsi, seules les études réalisées sur le moule 2L sont présentées.

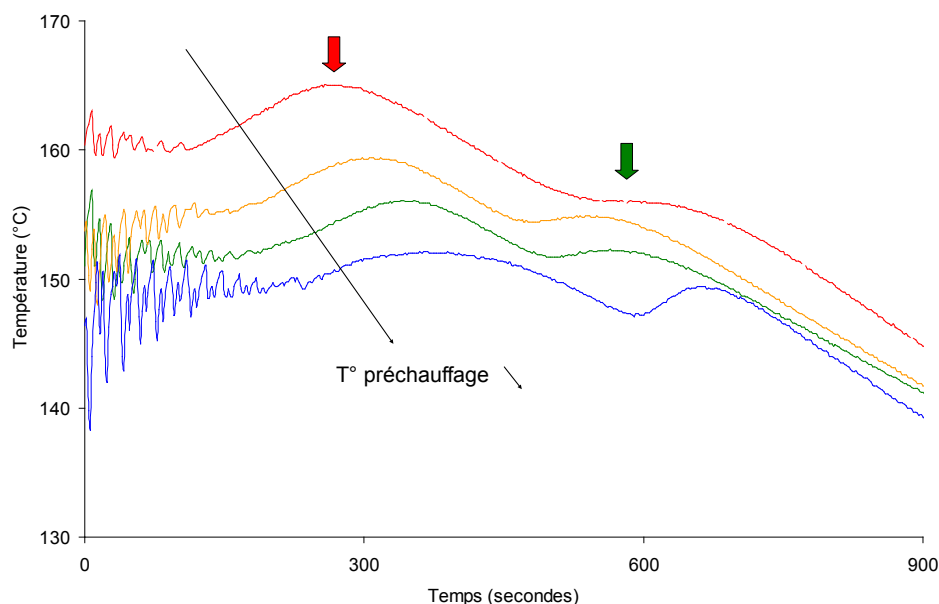


Figure 176 : Influence de la température de préchauffage sur le suivi de la température matière du PEA6 - liner 2L - 7/2 rpm – 400 g

La Figure 176 illustre l'évolution de la température de la matière lors du rotomoulage du PEA6 en faisant varier la température de préchauffage T_{pre} du moule de 190°C à 165°C (valeurs réelles). Les exothermes de polymérisation et de cristallisation sont représentés par des flèches rouge et verte respectivement. D'après l'évolution des courbes, plus T_{pre} est élevée, plus la température initiale de la matière augmente et plus la polymérisation est rapide. La dissipation de la flaque assimilée à la perte des oscillations à la viscosité SBR se produit elle aussi d'autant plus tôt.

Plus la température diminue, plus les exothermes de polymérisation et de cristallisation se convoluent. La cristallisation est instantanément suivie d'un refroidissement aux alentours de 2°C/min imposé par la rotation du moule dans l'espace de service à température ambiante.

Pour des températures de préchauffage inférieures à 165°C induisant une température de la matière inférieure à 150°C, il s'avère que la polymérisation n'est pas robuste. En effet, les exothermes de polymérisation et les taux de conversion mesurés sur les pièces démoulées sont alors très variables. La qualité de la réaction chimique est moins bonne sur le procédé que dans les tubes à essais en raison de la surface exposée à l'air libre en rotomoulage.

L'influence de la masse injectée de PEA6 sur le procédé est illustrée par le suivi de la température de la matière sur la Figure 177. Comme pour les polyépoxydes, une hausse de la masse induit une perte thermique très importante de la matière à $t=0$. Cela provoque un retard de la polymérisation mais une meilleure convolution avec la cristallisation liée à une température plus faible. Plus la masse est importante, plus les exothermes sont perceptibles car pour une réaction totale la chaleur de réaction est proportionnelle à la masse.

Quand bien même la cristallisation se produit plus tôt, la masse joue un rôle néfaste sur le temps de cycle. En effet, au delà de 750 secondes, le refroidissement imposé par la rotation à température ambiante du moule est plus efficace sur la pièce de 200g que celle à 400g en raison d'une épaisseur deux fois plus faible. La ventilation d'air est déclenchée au bout de 900 secondes afin d'accélérer le refroidissement mais il reste toujours plus efficace sur les faibles épaisseurs.

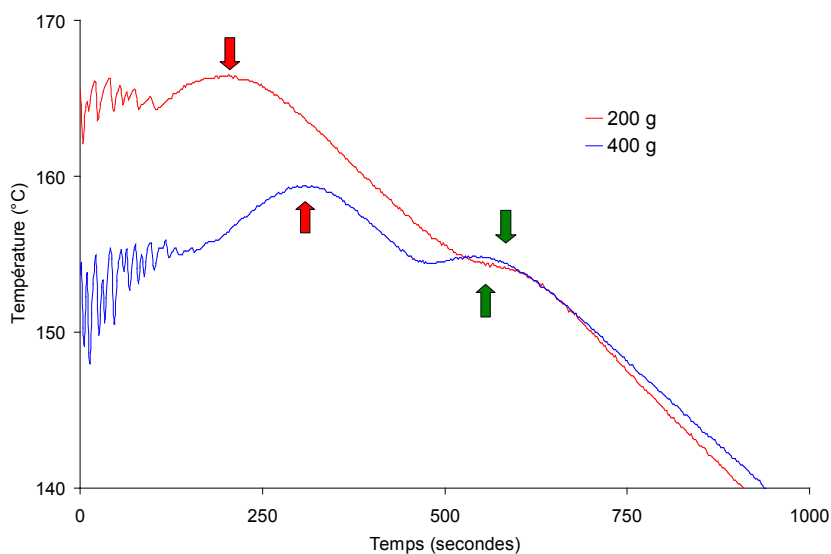


Figure 177 : Influence de la masse injectée sur le suivi de la température matière – Rotomoulage PEA6 – liner 2L – 7/2 rpm – $T_{pre}=180^{\circ}\text{C}$

L'épaisseur minimale dispersable avec le PEA6 a été mesurée à 300 μm . Néanmoins, à cette faible épaisseur, la réaction n'est pas totale. La surface présente de gros cristaux blancs visibles à l'oeil nu attribuables au caprolactame. Les conditions de synthèse deviennent plus critiques en raison d'un ratio surface exposée à l'air sur volume bien plus important. De plus les faibles épaisseurs nécessitent des températures de préchauffage plus faibles afin de ne pas surchauffer la matière au départ et défavoriser le sens de la réaction vers la dépolymérisation.

Que ce soit dans le cube ou le liner 2L, la processabilité du PEA6 s'avère limitée non pas par l'écoulement de la matière mais par la synthèse chimique. L'opacité du PEA6 n'a pas permis de contrôler la porosité au sein des pièces. Le même phénomène de cavitations présent sur la surface externe de l'embase pour les polyépoxydes est aussi retrouvé pour le PEA6.

Il est à noter que la vitesse de cristallisation des polymères s'élève avec l'écoulement. Ce phénomène largement décrit dans la littérature pour des polymères depuis l'état fondu se produit même pour des faibles vitesses de cisaillement ou si l'écoulement a été stoppé juste avant le début de la cristallisation. Néanmoins, quelque soit les conditions de rotomoulage le régime SBR se produit très tôt pour des faibles masses molaires. Ainsi, on peut considérer que la cristallisation n'est pas influencée par la rotation.

De même que pour les polyépoxydes, l'interface embase-polymère constitue le point faible du liner. En effet, le PEA6 possède une faible adhésion sur les métaux et un retrait élevé lors de sa transformation. Une manifestation de ces deux problèmes est notamment observée en amont de la rigole à l'interface PEA6 – embase avec un recul du polymère provoquant un déchaussement de l'embase (Figure 178). Ce déchaussement a pu être contrecarré en attachant l'embase au sein du moule avec un ressort. Ce dernier retient l'embase contre la paroi du moule permettant ainsi l'étanchéité lors de l'étape de polymérisation. Lorsque le retrait se produit, l'embase est alors libre de suivre le déplacement de la matière vers l'intérieur du moule. Néanmoins, la dilatation thermique de l'embase en inox dans le moule en aluminium tend à limiter le libre mouvement de l'embase à haute température.



Figure 178 : Recul de la matière à l'interface PEA6 / embase provoqué par le retrait

Le retrait s'explique par l'augmentation de la densité entre la formulation et le matériau final associée à trois phénomènes : la polymérisation, la cristallisation et la contraction thermique entre la température de polymérisation et celle de démoulage.

Les différences de densité entre la formulation injectée et la pièce démoulée sont données dans le Tableau 58 pour le PEA6 et les polyépoxydes. La densité initiale a été mesurée par la pesée de la matière tout juste mélangée dans une fiole jaugée et la densité finale par une balance de Mohr selon la méthode d'Archimède (eau à 23°C).

Formulation	Densité initiale	Densité finale
DER 332 MXDA	1,14	1,19
DER 332 Jeffamine D400	1,11	1,14
PEA6	1,02 (105°C)	1,14

Tableau 58 : Evolution de la densité des formulations lors du procédé

La différence de densités est nettement plus élevée pour le PEA6 ce qui explique son retrait important pendant le procédé. A cette différence de densités, il faut rajouter la dilatation thermique notamment par le PEA6 car la pièce est moulée à bien plus haute température que les polyépoxydes. En raison de l'opacité du PEA6 semi-cristallin, il n'est pas possible d'observer l'interface polymère – embase dans la rigole de l'insert. La flexibilité du matériau devient un avantage certain car le polymère peut prendre en charge une partie de la déformation imposée sans avoir à trop se décoller de l'embase.

Afin de minimiser les contraintes entre l'insert et le PEA6, le refroidissement est imposé très tôt induisant un faible taux de cristallinité. De même, la pièce est démoulée sans attendre dès que sa température atteint 60°C. Un recuit est nécessaire afin d'atteindre le taux de cristallinité à l'équilibre du matériau avant le bobinage du préimprégné. Ce recuit doit évidemment être réalisé sans aucune forme de retenue des embases pour limiter les contraintes mécaniques à l'interface.

3.4 Bilan sur la processabilité des systèmes réactifs

L'écoulement lors du rotomoulage a été étudié *in situ* par un suivi thermique et *ex situ* par des mesures rhéologiques. Il a été associé à l'observation visuelle des défauts sur les pièces démoulées. Cette étude a permis de dresser un bilan sur l'influence des conditions opératoires sur la rotomoulabilité de systèmes réactifs à base polyépoxydes.

Trois notions fondamentales ont été mises en évidence pour la processabilité :

- A température et à masse fixées, il existe une vitesse quadratique minimale pour obtenir une répartition homogène. En dessous de cette vitesse, toute la matière ne sera pas répartie avant le gel provoquant des vagues en surface interne pouvant aller pour les très faibles vitesses jusqu'à la prise en masse de la flaque. Cette vitesse doit néanmoins être minimisée pour limiter la création de porosités ou un effet centrifuge menant à une hétérogénéité en épaisseur.
- A température et vitesses fixées, il existe une masse maximale susceptible d'être dispersée de manière homogène. Au-delà, la viscosité SBR est trop élevée pour laisser le temps aux hydrocystes de se déstabiliser avant le gel. De même, une masse minimale doit être injectée en tenant compte de l'épaisseur critique pouvant mouiller la paroi du moule.
- A masse et vitesses fixées, il existe une température de cuisson maximale au-delà de laquelle l'évolution de la viscosité est trop brutale pour permettre la répartition homogène de la matière. Cependant, cette température doit être adaptée à la formulation afin de permettre une synthèse chimique totale assurant la robustesse des propriétés physico-chimiques du matériau.

Les fenêtres de processabilité déterminées sur plusieurs formulations sont limitées par leur comportement rhéocinétique lui-même fonction de son évolution thermique. Cette évolution est complexe en raison des divers transferts thermiques impliqués. En effet, si le moule chauffe initialement la matière, il extrait de la chaleur lors de l'exothermie de la réaction chimique. Or, le rendement de ces transferts est directement fonction de l'épaisseur répartie et donc de l'écoulement de la matière. Ainsi, une interdépendance chimique et physique a été mise en évidence entre la viscosité et la température de la matière.

Bien que les polyépoxydes soient difficiles à rotomouler, leur processabilité a été démontrée en conditions extrêmes sur des formulations à forte exothermie ou faible viscosité initiale. L'usage des systèmes réactifs comme les thermodurcissables admet un travail de formulation afin d'élargir les fenêtres de processabilité comme la prépolymérisation ou l'ajout d'additif par augmentation de la viscosité initiale et la diminution de l'exothermie.

Enfin, la fabrication d'objets de démonstration en PEA6 et en polyépoxydes a été entreprise dans le cadre de l'application.

Conclusion générale

L'émergence de la filière hydrogène nécessite de répondre à plusieurs problématiques lesquelles incluent le stockage performant et sécurisé de l'hydrogène. A ce titre, le CEA développe des réservoirs de stockage gazeux haute pression de type IV. Le liner interne du réservoir est un polymère rotomoulé assurant l'étanchéité au gaz. Deux procédés de rotomoulage coexistent : la voie fondue réservée aux polymères courants et la voie réactive ouvrant la porte aux matériaux plus techniques. Cependant, pour le rotomoulage réactif (RRM), la processabilité à l'échelle industrielle n'est pas maîtrisée et nécessite encore la conduite d'études de compréhension.

Ces travaux s'inscrivent donc dans le cadre du développement de formulations performantes et processables pour les liners de réservoirs composites hyperbares. L'intérêt des travaux présentés réside dans la formulation et la caractérisation de systèmes réactifs originaux en comparaison d'un système de référence et la démonstration expérimentale d'une processabilité maîtrisée par RRM.

Au cours de cette étude, deux polyamides et une large gamme de polyépoxydes ont été synthétisés. Le premier matériau est un polyesteramide (PEA6) synthétisé par copolymérisation du caprolactame et de la caprolactone par voie anionique. Un bilan de ses propriétés a été dressé et comparé à celui d'un polyamide 6 (PA6) synthétisé dans des conditions identiques. La staticité de la copolymérisation est confirmée par les propriétés thermiques fonctions de la proportion en chacun des monomères. Le PEA6 synthétisé présente des masses molaires élevées et cristallise selon la maille cristalline stable du PA6 qui lui confère des propriétés barrière à l'hydrogène exceptionnelles. Les analyses mécaniques mettent en évidence un gain remarquable en flexibilité apporté par le polyester au détriment d'une légère perte en résistance thermomécanique. Le PEA6 possédant une Tg proche de la température ambiante, ces propriétés mécaniques sont susceptibles de largement évoluer dans la gamme de températures de service du réservoir (-40 à +85°C) et font l'objet d'une étude dédiée en dehors de ce travail.

En parallèle, un travail de formulation a été réalisé sur des matériaux à base époxy-amine. Forts de leur adhésion élevée et de leur haute résistance thermomécanique et chimique, leur potentiel a été évalué pour l'application. Différentes formulations ont été caractérisées et ont permis de déterminer les relations structure propriétés en lien avec l'application. Ainsi, une forte densité de réticulation nuit à la flexibilité mais diminue la diffusion au gaz. Les fonctions éther incorporées dans le squelette du réseau apportent un gain en flexibilité, diminuent la solubilité de l'hydrogène mais augmente sa diffusion. La principale limitation des réseaux synthétisés réside dans leur fragilité. Les formulations ont donc été modifiées par des additifs de haute masse molaire notamment des thermoplastiques de haute Tg (PMMA et PEI) et des copolymères blocs (SBM et MAM). Différentes morphologies micro ou nanostructurées ont pu être observées suivant le durcisseur utilisé, l'additif ou sa concentration. Si des augmentations significatives de résistance à l'impact ont été démontrées, le compromis entre résilience et performance barrière reste encore à déterminer.

La seconde partie de cette étude a porté sur l'étude rhéocinétique *ex situ* des transformations des diverses formulations au cours du procédé. En ce qui concerne le PEA6, la synthèse a été reproduite en conditions isothermes et comparée à celle du

PA6. Dans un premier temps, il s'agissait de suivre au cours du temps et pour diverses températures de synthèse, l'évolution de la polymérisation et de la cristallisation via des mesures de taux de conversion, de masse molaire, de température de fusion et de taux de cristallinité. La synthèse étant sensible aux conditions expérimentales, un effort a été porté afin de rester au plus près du procédé. La polymérisation s'est montrée d'autant plus rapide que la température est élevée. Néanmoins, la réaction n'est complète pour des temps compatibles du procédé (<30min) qu'entre 140 et 160°C. Si les vitesses de polymérisation sont proches entre le PEA6 et le PA6 à température identique, la faible surfusion pour le PEA6 en ralentit nettement la cristallisation. Ainsi, le matériau n'est géométriquement pas stabilisé en fin de procédé. La réactivité supérieure de la caprolactone par rapport au caprolactame a été mise en évidence et la température de fusion a été mise en lien avec le taux de conversion. Dans un second temps, l'influence des conditions opératoires sur la vitesse des transformations a été déterminée. Ainsi, la masse comme l'humidité ou une faible qualité de mélange ralentit conjointement la polymérisation et la cristallisation. Les fenêtres optimales de transformation de ces matériaux ont donc pu être définies.

La même démarche a été adoptée sur les polyépoxydes avec un suivi rhéocinétique réalisé par calorimétrie différentielle et rhéométrie multifréquentielle en plans parallèles. Afin de simuler la hausse de température de la matière pendant le procédé résultant du chauffage et de l'exothermie, les analyses ont été menées en conditions anisothermes. Les relations structure – réactivité ont ainsi pu être mises en évidence en faisant varier les précurseurs, les additifs ou l'avancement de la réaction. Le suivi rhéologique confirme la difficulté de processabilité des formulations polyépoxydes avec une interdépendance de la température et de la conversion marquée par une forte chute de viscosité aux premiers instants et une divergence brutale au gel. L'ajout d'additifs de haute masse molaire a été étudié en fonction du type et de sa concentration dans diverses formulations. Il modifie fortement le comportement rhéologique en passant notamment d'un écoulement newtonien à rhéofluidifiant. Plusieurs transitions rhéologiques associées à une modification brutale de l'état de dispersion de l'additif ont été mises en évidence telles l'UCST, la transition ordre-désordre ou la séparation de phase induite par la réaction. L'additif améliore la processabilité en diluant l'exothermie et en augmentant la viscosité minimale. L'apparition d'un gel physique incapable de fluer à faible vitesse de sollicitation constitue la concentration limite processable. Compte tenu du temps imparti, il n'a pas été possible d'évaluer l'effet thixotropique (temps de relaxation de la structure) ou l'effet de Bingham (contrainte seuil) souvent associés au comportement rhéofluidifiant. Ces phénomènes seraient critiques pour l'écoulement lors du procédé qui provoque, à faible vitesse et donc faible contrainte, un cisaillement important susceptible de déséquilibrer la structure.

Enfin, la processabilité par rotomoulage réactif des formulations retenues pour l'application a été évaluée en conditions réelles. Un montage a été mis en place afin de pouvoir suivre in situ la température et l'écoulement de la matière via un thermocouple placé à l'épaisseur finale de la pièce. La viscosité réelle a été mesurée ex situ par rhéométrie en plans parallèles à partir du suivi thermique enregistré. Le temps de dissipation de la flaque t_{SBR} associé à la viscosité SBR (solid body rotation) ont été expérimentalement déterminés. Par régression, la viscosité a été directement corrélée à une épaisseur pouvant être répartie et une valeur critique correspondant à l'épaisseur minimale dispersable a été évaluée pour chaque formulation. Les fenêtres de processabilité des polyépoxydes ont été déterminées en faisant varier la température, la masse injectée et les vitesses des axes. La présence de défauts de type hydrocystes en surface interne est retrouvée lorsque le t_{SBR} est trop proche du gel. Ce phénomène est favorisé par une température ou une masse injectée trop élevée ou des vitesses des axes

trop faibles. A contrario, une faible température ou une faible masse nuit à la réactivité notamment pour la synthèse du PEA6. Le régime en cascades constaté à faible viscosité et haute vitesse des axes s'avère le premier facteur générant des porosités au sein du fluide. Le rotomoulage des formulations polyépoxydes modifiées par les additifs de haute masse molaire confirme l'amélioration de la processabilité par une dilution de l'exothermie et une élévation de la viscosité. La qualité du transfert thermique entre le moule et la matière revêt une importance fondamentale sur la processabilité des systèmes réactifs exothermiques.

Les expériences de rotomoulage conduites dans une large gamme de conditions opératoires contrôlées ont mis en évidence l'interdépendance de nombreux facteurs sur la processabilité. Les nombreux résultats expérimentaux constituent une base de données solide pour la simulation numérique du procédé. A court terme, le développement d'un outil non intrusif de suivi de l'écoulement faciliterait la compréhension scientifique du procédé afin d'encourager son émergence industrielle sur des nouveaux matériaux, pour des pièces techniques ou d'aspects.

Références bibliographiques

- [ARI 65] H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, *Crystal structure of the γ -form of Nylon 6*, Journal of Polymer Science, Part A : General Papers, 1965, Vol. 3, Issue 1, p. 317-326.
- [AVE 00] M. Avella, M.E. Errico, P. Laurienzo, E. Martuscelli, M. Raimo, R. Rimendio, *Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites*, Polymer, 2000, Vol. 41, p. 3875-3881.
- [AVR 39] M. Avrami, *Kinetic of phase change. I. General theory*, Journal of Chemical Physics, 1939, Vol.7, p. 1103-1112.
- [BAL 70] R.T. Balmer, *The hydrocyst - A stability phenomom in continuum mechanics*, Nature, 1970, Vol. 227, p. 600-601
- [BAR 05] S.E. Barnes, E.C. Brown, N. Corrigan, P.D. Coates, E. Harkin-Jones, H.G. Edwards, *Raman spectroscopic studies of the cure of dicyclopentadiène (DCPD)*, Spectrochimica acta, Part A : Molecular and biomolecular spectroscopy, 2005, Vol. 61, p. 2946-2952.
- [BAR 09] N. Barhoumi, A. Maazouz, M. Jaziri, R. Abdelhedi, *Optimisation of anionic polyamide 6 for rotational molding process: choice of the catalyst and polymerization temperature*, RTS 2009, Rotomoulding, Thermoforming and Stretch-Blow Moulding, Albi, 2009.
- [BAR 08] N. Barhoumi, K. Lamnawar, A. Maazouz, M. Jaziri, R. Abdelhedi, *A reactive rotational process of PP/PA6 bilayer systems: experimental investigations*, International journal of material forming, 2008, Vol. 1, p. 671-674.
- [BAR 85] J.M. Barton, *The application of DSC to the study of epoxy resins curing reactions*, Advances in Polymer Science - Epoxy resins and composites I, 1985, Vol. 72, p. 111-154.
- [BAT 99] F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Block copolymers - Designer soft materials*, Physics Today, 1999, Vol. 52, p.33-38.
- [BEA 98] G. Beall, *Rotational molding: design, materials, tooling and processing*, Cincinnati, Hanser/Gardner Publications, 1998.
- [BER 04] A. Bernaskova, D. Chromcova, J. Brozek, J. Roda,, *Polymerization of lactams, 95. Preparation of polyesteramides by the anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of poly(ϵ caprolactone)*, Polymer, 2004, Vol. 45, p. 2141-2148.
- [BLA 04] I. Blanco, G. Cicala, O. Motta, A. Recca, *Influence of a selected hardener on the phase separation in epoxy/thermoplastic polymer blends*, Journal of Applied Polymer Science, 2004, Vol. 94, p. 361-371.
- [BLU 89] H.W. Blunt, T.T. Nguyen, Hercules Incorporated, *Rotational polymerization molding*, Brevet US 4808364, 28-02-1989.
- [BON 99] A. Bonnet, J.P. Pascault, H. Sautereau, M. Taha, Y. Camberlin, *Epoxy-Diamine Thermoset / Thermoplastic Blends. 1. Rates of Reactions before and after Phase Separation*, Macromolecules, 1999, Vol. 32, p. 8517-8523.
- [BOO 00] M. Booij, *Polyamide-6 recycling to caprolactam—DSM closes the loop*, In: Proceedings Polyamide 2000 World Congress, Zurich, Switzerland, May, 2000.
- [BOO 03] K.H. Boonstra, *Creep in fibre reinforced thermoplastic composites*, Master's thesis report, Faculty of Aerospace Engineering: Delft University of Technology, Delft, 2003.

- [BOO 99] L. Boogh, B. Pettersson, J.A.E. Manson, *Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins*, Polymer, Vol. 40, p. 2249-2261.
- [BOY 02] M.A. Boyle, C.J. Martin, J.D. Neuner, *Epoxy resins*, ASM Handbook Composites, 2002, Vol 21, p. 78-89.
- [BRE 96] D.J. Brennan, J.E. White, A.P. Haag, S.L. Kram, M.N. Mang, S. Pikulin, C.N. Brown, *Poly(hydroxyl amide ethers): new high barrier thermoplastics*, Macromolecules, 1996, Vol. 29, p. 3707.
- [BRO 03] E. Brown, N. Corrigan, P.D. Coates, E.M. Harkin-Jones, R. Crawford, *Ultrasonic velocity measurements during cure of dicyclopentadiene (DCPD)*, ANTEC, 2003, Vol. 3, p. 3285-3289.
- [BRU 98] D. J. Brunelle, J. E. Bradt, J. Serth Guzzo, T. Takekoshi, T. L. Evans, E. J. Pearce, *Semicrystalline polymers via ring opening polymerization: preparation and polymerization of alkylene phthalate cyclic oligomers*, Macromolecules, 1998, Vol. 31, p. 4782-4790.
- [BUR 02] M. N. Bureau, J. Denault, K. C. Cole, G. D. Enright, *The role of cristallinity and reinforcement in the mechanical behavior of polyamide-6/clay nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, 2002, Vol. 42, p.1897-1906.
- [BUS 89] W.K. Busfield, *Heats and entropies of polymerization, ceiling temperatures, equilibrium monomer concentration and polymerization of hetero-cyclic compounds*, Polymer Handbook, Edition : 3rd Edition, New York, J. Wiley and Sons, J. Brandrup and E. H. Immergut, 1989, Chapter II, p. 295-334.
- [CAN 10] P. Canamero-Martinez, M. Fernandez-Garcia, J. Luis de la Fuente, *Rheological cure characterization of a polyfunctional epoxy acrylic resin*, Reactive & Functional Polymers, Vol. 70, p. 761-766.
- [CHA 01] E. Chailleux, Thèse : *Suivi en multidétection in situ des processus de polymérisation des systèmes époxydes pour matériaux composites*, Ecole Centrale de Lyon, 2001
- [CHA 05] E. Chauvot, G. Doulin, P. Mazabraud, Rapport interne CEA, Projet POLYSTOCK, 2005.
- [CHE 03] J. Chen, Y. Chalattiet, M. Taha, *Telomerization of butyl methacrylate and 1-octadecanethiol by reactive extrusion*, Macromolecular Materials and Engineering, 2003, Vol. 288, p. 357-364.
- [CHE 96] M. Chen, H. W. Gibson, *Large sized macrocyclic monomeric precursors of poly(ether ether ketone): synthesis and polymerization*, Macromolecules, 1996, Vol. 29, p. 5502-5504.
- [CHO 02] Y. Choe, W. Kim, *Cure reactions of epoxy/anhydride/polyamide copolymer (blends)*, Macromolecular Research, 2002, Vol. 10, p. 259-265
- [CHO 10] S. Choumer, C. Nivert, *Moulage des thermodurcissables par le procédé RIM*, Techniques de l'ingénieur, AM 3715, p. 1.
- [CHO 93] J.B. Cho, J.W. Hwang, K. Cho, J.H. An, C.E. Park, *Effectis of morphology toughening of tetrafunctional epoxy resins with poly(ether imide)*, Polymer, 1993, Vol. 34, p. 4832-4836.
- [CHO 96] B. G. Cho, S. P. McCarthy, J. P. Fanucci, S. C. Nolet, *Fiber reinforced nylon-6 composites produced by the reaction injection pultrusion process*, Polymer Composites, 1996, Vol. 17, p. 673-681.
- [CHR 05] D. Chromcova, A. Bernaskova, J. Brozek, I. Prokopova, J. Roda, J. Nahlik, V. Sasek, *Degradation of polyesteramides prepared by the anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of poly(ϵ -caprolactone)*, Polymer degradation and stability, 2005, Vol.90, p. 546-554.
- [CHR 08] D. Chromcova, L. Baslerova, J. Roda, J. Brozek, *Polymerization of lactams. 99 Preparation of polyesteramides by the anionic copolymerization of ϵ -caprolactam and ϵ -caprolactone*, European Polymer Journal, Vol. 44, p. 1733-1742.
- [CIC 07] G. Cicala, A. Mamo, G. Recca, C. L. Restuccia, *Study on epoxy / thermoplastic blends based on the addition of a novel aromatic block copolymer*, Polymer engineering and science, 2007, Vol. 47, p. 2027-2033.

- [CON 03] F. Constantin, *Mélanges Thermoplastique / Thermodurcissable à base d'époxy permettant la mise en oeuvre et la post-réticulation d'un poly(hydroxy-amino-éther)*, Thèse : INSA Lyon, 2003.
- [COO 98] W.D. Cook, A.E. Mayr, G.H. Edward, *Yielding behaviour in model epoxy thermosets – II. Temperature dependence*, Polymer, 1998, Vol. 39, p. 3725-3733
- [COP 96] S. Copeland, *Fifty years of rotational molding resin history and the five significant polymer developments*, Rotation, 1996, Vol.5, p. 14-17.
- [COR 03] N. Corrigan, Thèse Queen's University of Belfast, Irlande du Nord, 2003
- [CRA 89] R.J. Crawford, P. Nugent, *Computer simulation of the rotational molding process for plastics*, Plastics and rubber processing and applications, 1989, Vol. 11, p. 107-124.
- [CRA 93] R.J. Crawford, *Rotational Moulding*, Rapra Review Reports, 1993, Vol. 6, Report 71.
- [CRA 98] M.C. Cramez, M.J. Oliveira, R.J. Crawford, *Influence of the processing parameters and nucleating additives on the microstructure and properties of rotationally moulded polypropylene*, ESAFORM 1998, Sophia Antipolis, France, 1998.
- [CRA 99] A.D. Crawford, A.J. Lesser, *Brittle to ductile: fracture toughness mapping on controlled epoxy networks*, Polymer engineering and science, 1999, Vol. 39, p. 385-392.
- [CRA 11] R.J. Crawford, *Reinventing Rotomolding*, ESAFORM 2011, Belfast, Irlande du Nord, 2011.
- [CRI 83] J. Crivello, D. J. Conlon, *Aromatic bisvinyl ethers: a new class of highly reactive thermosetting monomers*, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1983, Vol. 21, p. 1785-1799
- [DAV 97] R.S. Davé, R.L. Kruse, L.R. Stebbins, K. Udiipi, *Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization : 2. kinetics*, Polymer, 1997, Vol. 4, p.939-947.
- [DAV 98] T.A. Davidson, K.B. Wagener, *The polymerization of dicyclopentadiene: an investigation of mechanism*, Journal of molecular catalysis. A. Chemical, 1998, Vol. 133, p. 67-74.
- [DEV 02] E. Devaux, S. Bourbigot, A. El Achari, *Crystallization behavior of PA6 clay nanocomposite hybrid*, Journal of applied polymer science, 2002, Vol. 86, p. 2416-2423.
- [DEA 53] E. C. Dearborn, R. M. Fuoss, A.K. MacKenzie, R. G. Shepherd, *Epoxy Resins from Bis-, Tris-, and Tetrakisglycidyl Ethers*, Industrial Engineering Chemistry, 1953, Vol. 45, p. 2715.
- [DEI 76] J.A. Deiber, R.L. Cerro, *Viscous flow with a free surface inside a horizontal rotating drum. I. Hydrodynamics*, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976, Vol. 15, p.102-110.
- [DLU 02] G. Dlubek, F. Redmann, R. Krause-Rehberg, *Humidity-Induced Plasticization and Antiplasticization of Polyamide 6: A Positron Lifetime Study of the Local Free Volume*, Journal of Applied Polymer Science, 2002, Vol. 84, p. 244-255.
- [DRA 01] A.C. Draye, O. Persenaire, J. Brosek, J. Roda, T. Kosek, Ph. Dubois, *Thermogravimetric analysis of poly(ϵ -caprolactam) and poly[(ϵ -caprolactam)-co-(ϵ -caprolactone)] polymers*, Polymer, 2001, Vol.42, p.8325-8332.
- [DUB 95] M.G. Dubé, G.L. Batch, J.H. Vogel, C. W. Macosko, *Reaction injection pultrusion of thermoplastic and thermoset composites*, Polymer Composites, 1995, Vol. 16, p. 378-385.
- [DUS 75] K. Dusek, M. Ilavsky, S. Lunak, *Curing of epoxy resins. Statistics of curing diepoxyde with amines*, Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 1975, Vol.53, p. 29-44.
- [DUS 87] K. Dusek, M. Ilavsky, S. Stokrova, L. Matejka, S. Lunak, *Formation and structure of networks from poly(oxypropylene) polyamines and diglycidylether of bisphenol A*, Crosslinked epoxies, Edition : Berlin New York, Sedlacek and Kahovec Editions, 1987, p. 279-289.
- [ELI 84] H.G. Elias, *Macromolecules: Structures and properties I*, 2nd Edition, Plenum Press, New York, 1984, p. 395.

- [FAN 00] X. Fang, R. Hutcheon, D.A. Scola, *Microwave syntheses of poly(ϵ -caprolactam-co- ϵ -caprolactone)*, Journal of polymer science. Part A: Polymer chemistry, 2000, Vol. 38, p. 1379-1390.
- [FAN 10] W. Fan, L. Wang, S. Zheng, *Double Reaction-induced Microphase Separation in Epoxy Resin Containing Polystyrene-block-poly(ϵ -caprolactone)-block-poly(*n*-butylacrylate) ABC Triblock Copolymer*, Macromolecules, 2010, Vol. 43, p. 10600-10611
- [FER 01] B. Fernandez, M.A. Corcuera, C. Marieta, I. Mondragon, *Rheokinetic variations during curing of a tetrafunctional epoxy resin modified with two thermoplastics*, European polymer Journal, 2001, Vol. 37, p.1863-1869.
- [FIG 08] J.E. Figuerruelo, C.M. Gomez, I.S. Monzo, C. Abad, A. Campos, *Thermodynamic study on phase equilibrium of epoxy resin/thermoplastic blends*, Journal of Chemical Thermodynamics, 2008, Vol. 40, p. 677-687.
- [FLO 53] P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, Edition: New York, Cornell University Press, 1953.
- [FOR 01] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, *Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*, Polymer, 2001, Vol. 42, p. 9929-9940.
- [FOR 03] T.D. Fornes, D R. Paul, *Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites*, Polymer, 2003, Vol. 44, p. 3945-3961.
- [FOX 56] T.G. Fox, *Influence of diluent and copolymer composition on the glass temperature of a polymer system*, Bulletin of the American Physical Society, 1956, Vol.1, p.123.
- [FRI 98] K. Friedrich, Thèse : *Suivi par analyses électriques de la gélification et de la vitrification de réseaux époxydes*, Université Claude Bernard Lyon I, 1998
- [GAR 88]A.C. Garg, Y.W. Mai, *Failure mechanisms in toughened epoxy resins—A review*, Composites Science and Technology, 1988, Vol. 31, p. 179–223
- [GAU 05] E. Gaudichet-Marin, *Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau*, Thèse : ENSAM Paris, 2005
- [GER 07] P. Gerard, N.P. Poupat, T. Fine, L. Gervat, J.P. Pascault, *Toughness properties of lightly crosslinked epoxies using block copolymers*, Macromolecular symposia, 2007, Vol. 256, p. 55-64
- [GIL 86] J.K. Gillham, *Formation and properties of thermosetting and high Tg polymeric materials*, Polymer Engineering Science, 1986, Vol. 26, p. 1429-1433.
- [GIR 03] E. Girard-Reydet, J. P. Pascault, A. Bonnet, F. Court, L. Leibler, *A new class of epoxy thermosets*, Macromolecular Symposia, 2003, Vol. 198, p. 309-322.
- [GIR 96] E. Girard-Reydet, C. C. Riccardi, H. Sautereau, J. P. Pascault, *Epoxy-aromatic diamine kinetics. 2. Influence on epoxy-amine network formation*, Macromolecules, 1995, Vol. 28, p. 7608-7611.
- [GLA 89] R. H. Glaser, G. L. Wilkes, *Structure property behavior of polydimethylsiloxane and poly(tetramethyleneoxide) modified TEOS based sol-gel materials. V: Effect of titanium isopropoxide incorporation*, Polymer Bulletin, 1988, Vol. 19, p.51-57.
- [GOG 98] G. Gogos, L. Olson, X. Liu, V. Phasman, *New models for rotational molding of plastics*, Polymer Engineering & Science, 1998, Vol. 38, p. 1387-1398.
- [GOG 99] G. Gogos, L. Olson, X. Liu, *Cycle time predictions for the rotational molding process with or without mold/part separation*, Polymer Engineering & Science, 1999, Vol. 39, p. 617-629.
- [GON 08] W. Gong, K. Zeng, L. Wang, S. Zheng, *Poly(hydroxyether of bisphenol A)-block-polydimethylsiloxane alternating block copolymer and its nanostructured blends with epoxy resin*, Polymer, 2008, Vol. 49, p. 3318-3326

- [GOO 84] I. Goodman, A. Valavanidis, *Copolyesteramides—II. Anionic copolymers of ϵ -caprolactam with ϵ -caprolactone*, *European Polymer Journal*, 1984, Vol. 20, p. 529-557.
- [GRE 03] A. Greco, A. Maffezzoli, *Simulation of heat transfer during rotational molding*, *Advanced Polymer Technology*, 2003, Vol. 22, p. 1758-1764.
- [GUO 03] Q. Guo, J.M. Dean, R.B. Grubbs, F.S. Bates, *Block copolymer modified novolac epoxy resin*, *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 2003, Vol. 41, p. 1994-2003.
- [HAL 09] P.J. Halley, G.A. George, *Chemorheology of Polymers: from fundamental principles to reactive processing*, Edition: Cambridge, Cambridge University Press, 2009.
- [HAL 94] P. Halley, M. Mackay, G. George, *Determining the gel point of an epoxy resin by various theological methods*, *High performance polymers*, 1994, Vol. 6, p. 405-414
- [HAN 99] J. Mark, *Polymer Data Handbook*, Edition: 1st Edition, Oxford University Press, 1999
- [HAR 92] E. Harkin-Jones, *Rotational Moulding of reactive plastics*, Thesis in Mechanical and Manufacturing Engineering: The Queen's University, Belfast, North Ireland, 1992.
- [HAR 96] E. Harkin-Jones, R. Crawford, *Rotational molding of liquid plastic systems*, 1996, Vol. 15, p. 71-100.
- [HAR 96'] E. Harkin-Jones, R. Crawford, *Mechanical properties of rotationnaly molded nyrim*, *Polymer Engineering and Science*, 1996, Vol. 36, p. 615-625.
- [HOL 55] D.R. Holmes, C.W. Bunn, D.J. Smith, *The crystal structure of polycaproamide: nylon 6*, *Journal of Polymer Science*, 1955, Vol. 17, p. 159-177.
- [HOD 98] J. H. Hodgkin, G.P. Simon, R.J. Varley, *Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review*, *Polymers for Advanced Technologies*, 1998, Vol. 9, p. 3-10.
- [HOO 00] E.L. D'Hooghe, C.M. Edwards, *Thermoplastic composite technology: tougher than you think*, *Advanced Materials*, 2000, Vol. 12, p. 1865-1868.
- [HOR 70] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe, *Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines*, *Journal of Polymer Science*, 1970, Vol. 8, p. 1357-1372.
- [HUA 04] M.H. Huang, *Polymères biorésorbables dérivés de poly(ϵ -caprolactone) en ingénierie tissulaire*, Thèse en Sciences Chimiques et Biologiques pour la santé : Université Montpellier I, 2004.
- [HUA 92] Y. Huang, A.J. Kinloch, *The sequence of initiation of the toughening micromechanisms in rubber-modified epoxy polymers*, *Polymer*, 1992, Vol. 33, p. 5338-5340.
- [HUB 96] P. Hubbard, W.J. Brittain, W.J. Simonsick Jr, C.W. Ross III, *Synthesis and ring-opening polymerization of poly(alkylene-2,6-naphthalenedicarboxylate) cyclic oligomers*, *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, p. 8304-8307.
- [HUC 00] H. Huckstadt, A. Gopfert, V. Abetz, *Influence of the block sequence on the morphological behavior of ABC triblock copolymers*, *Polymer*, 2000, Vol. 41, p. 9089-9094.
- [ILL 72] K. H. Illers, H. Haberkorn, P. Simak, *Untersuchungen uber die γ -struktur in unverstrecktem und verstrecktem 6-polyamid*, *Makromolekular Chemie*, 1972, vol. 158, p. 285-311.
- [JAC 00] S. Jacobsen, H.G. Fritz, P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *Single-step reactive extrusion of PLLA in a corotating twin-screw extruder promoted by 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt and triphenylphosphine*, *Polymer*, 2000, Vol. 41, p. 3395-3403.
- [JAC 00'] S. Jacobsen, H.G. Fritz, P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *New developments on the ring opening polymerisation of polyactide*, *Industrial Crops and Products*, 2000, Vol. 11, p. 265-275.

- [JAY 96] L. Jayle, C.B. Bucknall, I.K. Partridge, *Ternary blends of epoxy, rubber and polycarbonate: phase behaviour, mechanical properties and chemical interactions*, Polymer, 1996, Vol. 37, p. 1897-1905.
- [JIA 97] H. Jiang, T. Chen, S. Bo, J. Xu, *Novel macrocyclic precursors of phenolphthalein poly(arylene ether ketone) and poly(arylene ether sulfone): synthesis and polymerization*, Macromolecules, 1997, Vol. 30, p. 7345-7347.
- [JOH 88] R.E. Johnson, *Steady-state coating flows inside a rotating horizontal cylinder*, Journal of Fluid Mechanics, 1988, Vol. 190, p. 321-342.
- [KHA 92] Y.P. Khanna, *Overview of Transition phenomenon in Nylon 6*, Macromolecules, 1992, Vol. 25, p. 3298-3300.
- [KIM 01] J.H. Kim, S.Y. Ha, Y.M. Lee, *Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer*, Journal of Membrane Science, 2001, Vol. 190, p. 179-193.
- [KIM 98] Y. Kim, *Hyperbranched Polymers 10 years after*, Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 1998, Vol. 36, p. 1685-1698.
- [KIN 80] A.J. Kinloch, J.G. Williams, *Crack blunting mechanisms in polymers*, Journal of Materials Science, 1980, Vol. 15, p. 987-996.
- [KOB 63] F. Kobayashi, K. Matsuya, *Copolymerization of α -pyrrolidone and ϵ -caprolactam*, Journal of Polymer Science. Part A: General Papers, 1963, Vol. 1, p. 111-123.
- [KOH 85] M.I. Kohan, *Nylon plastics handbook*, Edition: Munich, Hanser Publishers, 1995.
- [KOM 08] T. Komatsuka, A. Kusakabe, K. Nagai, *Characterization and gas transport properties of poly(lactic acid) blends membranes*, Desalination, 2008, Vol. 234, p. 212-220.
- [KRA 06] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Convenient titration method for organometallic zinc, magnesium and lanthanide reagents*, Synthesis, 2006, p. 890-891.
- [KRE 72] D.W. Van Krevelen, P.J. Hoftyzer, *Properties of polymers, their estimation and correlations with chemical structure*, Edition: 2nd Edition, Amsterdam, Elsevier Publishing Company, Chapter 18: Permeation of polymers, 1972.
- [LAM 06] K. Lamnawar, A. Maazouz, *Rhéologie aux interfaces des matériaux multicouches à base de polymères fonctionnels : application au procédé rotomoulage*, Matériaux et techniques, 2006, Vol. 94, p. 305-321.
- [LEE 67] H. Lee, K. Neville, *Handbook of epoxy resins*, Edition: McGraw Hill, 1967, p. 10-3-10-4
- [LEE 88] K.H. Lee, S.C. Kim, *Engineering analysis of reaction injection moulding process of nylon 6*, Polymer Engineering Science, 1988, Vol. 28, p. 477-484.
- [LEH 90] H.M. Le Huy, *Vieillessement d'un réseau époxy anhydride*, Thèse : ENSAM, 1990.
- [LEN 96] P. Lennon, *Introduction de charges thermoplastiques dans une matrice thermodurcissable : étude des interactions charge/matrice, des mécanismes de renforcement et de rupture, modifications de surface*, Thèse : Université Claude Bernard, Lyon, 1996.
- [LEP 02] L. Le Pluart, *Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite, rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*, Thèse : INSA, Lyon, 2002.
- [LI 02] H. Li, X.L. Tang, S.J. Li, *Studies of phase separation of polyetherimide-modified epoxy resins. I. Syntheses and properties of organo-soluble polyesterimides*, Journal of Macromolecular Science. Part A: Pure and applied chemistry, 2002, Vol. A39, p. 815-824.
- [LOP 02] J. Lopez, C. Ramirez, M. J. Abad, J. Cano, F. Diez, *Dynamic mechanical analysis of an epoxy/thermoplastic blend: polymerization-induced phase separation*, Polymer International, 2002, Vol. 51, p. 1100-1106.

- [LUI 03] A. Luisier, P. E. Bourban, J. A. E. Manson, *Reaction injection pultrusion of PA12 composites : process and modelling*, Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, Vol. 34, p. 583-595.
- [LUI 99] A. Luisier, P.E. Bourban, J.A.E. Manson, *In situ polymerization of polyamide 12 for thermoplastic composites*, 12th international conference on composite materials (ICCM 12), Paris, France, 1999.
- [LUK 74] N.V. Lukashova, A.V. Volokhina, G.I. Kudryavtsev, *Copolymerization of α -piperidone with ϵ -caprolactam and α -pyrrolidone*, Polymer Science USSR, 1974, Vol.16, p.549-556.
- [LUN 75] S. Lunak, K. Dusek, *Curing of epoxy resins. II. Curing of bisphenol A diglycidylether with diamines*, Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 1975, Vol. 53, p. 45-55.
- [MA 91] C.C.M. Ma, C.H. Chen, *Pultruded fiber reinforced thermoplastic poly(methyl methacrylate) composites. Part I: Correlation of processing parameters for optimizing the process*, Polymer Engineering and Science, 1991, Vol. 31, p. 1086-1093.
- [MA 95] C.C.M. Ma, M.S. Yn, *Poly(ϵ -caprolactam)-poly(butadiene-co-acrylonitrile) block copolymers. II: Processability and properties of pultruded glass-fiber-reinforced composites*, Materials Chemistry and Physics, 1995, Vol. 42, p. 17-24.
- [MAG 01] J.H. Magill, *Spherulites: a personal perspective*, Journal of material science, 2001, Vol. 36, p. 3143-3164.
- [MAK 92] K.L. Makovetsky, E.S. Finkel'shtein, I. Ya. Ostrovskaya, E.B. Portnykh, L.I. Gorbacheva, A.I. Goldberg, N.V. Ushakov, Y.P. Yampolsky, *Ring Opening methathesis polymerization of substituted norbornenes*, Journal of Molecular Catalysis, 1992, Vol. 76, p. 107-121.
- [MAR 05] A. Marcilla Gomis et al, *Rotational moulding of PVC plastisol: modelling of initial stages of gelation*, International Polymer Processing, 2005, Vol 1, p. 47-54.
- [MAZ 06] P. Mazabraud, E. Chauvot, L. Delnaud, K. Barral, *Compostion à base de caprolactame, procédé de fabrication d'un élément d'étanchéité et de réservoir*, Brevet européen, EP 1 951 789 B1.
- [MEN 08] F. Meng, Z. Zheng, S. Xu, *Microphase Separation in Thermosetting Blends of Epoxy Resin and Poly(ϵ -caprolactone)-block-Polystyrene Block Copolymers*, Macromolecules, 2008, Vol. 41, p. 1411-1420.
- [MER 10] L. Merad, Thèse : *Etude par spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM*, Université Paul Verlaine - Metz, 2010
- [MIL 76] D.R. Miller, C.W. Macosko, *A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers*, Macromolecules, 1976, Vol. 9, p. 206-215.
- [MIY 97] K. Miyatake, Y. Yokoi, K Yamamoto, E. Tsuchida, *Selective and efficient synthesis of cyclic hexakis(thio-1,4-phenylene) through oxidative polymerization of diphenyl disulfide*, Macromolecules, 1997, Vol. 30, p. 4502-4503.
- [MON 07] O. Monticelli, Z. Musina, A. Frache, F. Bellucci, G. Camino, S. Russo, *Influence of compatibilizer degradation on formation and properties of PA6/organoclay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 2007, Vol. 93, p. 370-378.
- [MOR 82] R.J. Morgan, E.T. Mones, W.J. Steele, *Tensile deformation and failure processes of amine-cured epoxies*, Polymer, 1982, Vol.23, p. 295-305.
- [MOR 84] R.J. Morgan, F.M. Kong, C.M. Walkup, *Structure-property relations of polyethertriamine-cured bisphenol-A-diglycidyl ether epoxies*, Polymer, 1984, Vol. 25, p. 375-386.
- [MOU 08] E. Mounif, *Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif : Etude de la rhéocinétique et Simulation numérique de l'écoulement*, Thèse : ENSAM Paris, 2008

- [MOU 09] E. Mounif, G.G. Liang, W.D. Cook, V. Bellenger, A. Tcharkhatchi, *Poly(methyl méthacrylate)-modified epoxy-amine system for reactive rotational moulding : crosslinking kinetics and rheological properties*, 2009, *Polymer International*, Vol. 58, p. 954-961.
- [MUL 08] J.D. Muller, *Etude des changements de phase de polymère dans le procédé de rotomoulage : coalescence et cristallisation couplés à la thermique du procédé*, Thèse : INSA Lyon, 2008.
- [MUL 91] M.J. Mullins, E.P. Woo, C.C. Chen, D.J. Murray, M.T. Bishop, K.E. Balon, *Synthesis and polymerization of aryl ether cyclooligomers*, *Polymer Preprints*, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, 1991, Vol. 32, p. 174-175.
- [MUS 99] P. Musto, E. Martuscelli, G. Ragosta, P. Russo, P. Villano, *Tetrafunctional epoxy resins: Modeling the curing kinetics based on FTIR spectroscopy data*, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, Vol. 74, p. 532-540.
- [NAG 01] R. Nagahata, J.I. Sugiyama, M. Goyal, M. Goto, K. Honda, M. Asai, *Thermal polymerization of uniform macrocyclic ethylene terephthalate dimer*, *Polymer*, 2001, Vol. 42, p. 1275-1279.
- [NAK 72] K. Nakamura, K. Watanabe, K. Katayama, T. Amano, *Some aspects of non isothermal crystallization of polymer. I. relationship between crystallization temperature, crystallinity and cooling conditions*, *Journal of applied polymer science*, 1972, Vol. 16, p. 1077-1091.
- [NAK 81] N. Nakajima, J.D. Isner, E.R. Harrell, *Gelation and fusion mechanism of PVC plastisols observed by changes of morphology, viscoelastic properties, and ultimate mechanical properties*, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1981, Vol. 20, p. 349-364.
- [NAT 00] K. Natarajan, R.P. Kumar, P.V. Reddy, N.M.N. Gowda, and R.M.V.G.K. Rao, *Thermal and toughness property studies on a polybenzimidazole-modified epoxy resin system*, *Polymer International*, 2000, Vol. 49, p. 1321-1323.
- [NIE 74] L.E. Neilsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Edition: New York, Marcel Dekker, 1974.
- [NOT 05] B. Nottelet, *Synthèse et caractérisation de nouveaux polyesters biodégradables et hydrosolubles à fonctions cationiques ou amphotères*, Thèse : Université de Montpellier I, 2005.
- [NOV 93] B.M. Novak, M.W. Ellsworth, C. Verrier, *Organic-Inorganic nanocomposite materials. Mechanical and thermal properties*, *Journal of Polymer Material Science Engineering*, 1993, Vol. 70, p. 266.
- [OCA 07] C. Ocando, E. Serrano, A. Tercjack, C. Pena et al, *Structure and properties of a semifluorinated diblock copolymer modified epoxy blend*, *Macromolecules*, 2007, Vol. 40, p. 4068-4074.
- [OKA 02] M. Okada, *Chemical syntheses of biodegradable polymers*, *Progress in Polymer Science*, 2002, Vol. 27, p. 87-133.
- [OLS 00] L.G. Olson, R.J. Crawford, M. Kearns, N. Geiger, *Rotational molding simulation and experimental results for an axisymmetric mold*, *Polymer engineering & science*, 2000, Vol. 40, p. 1758-1763.
- [OU 96] Y. Ou, Z. Yu, Y. Feng, *Effect of coupling agents on the rheological behavior of kaolin filled polyamide 6*, *Chinese Journal of Polymer Science*, 1993, Vol. 11, p. 59-66.
- [OYA 96] P.A. Oyanguren, P.M. Frontini, R.J. Williams, E. Girard-Reydet, J. P. Pascault, *Reaction-induced phase separation in poly(butylene terephthalate) epoxy systems: I. Conversion-temperature transformation diagrams*, *Polymer*, 1996, Vol. 37, p 3079-3085.
- [OZA 71] T. Ozawa, *Kinetics of non-isothermal crystallization*, *Polymer*, 1971, Vol.12, p. 150-158.
- [OZD 04] C. Ozdilek, K. Kazimierzack, D. Van der Beek, S. J. Picken, *Preparation and properties of polyamide 6 bohemite nanocomposites*, *Polymer*, 2004, Vol. 45, p. 5207-5214.

- [PAR 04] H. Parton, J. Baets, P. Lipnik, J. Devaux, I. Verpoest, *Liquid moulding of textile reinforced thermoplastics*, Proceedings of 11th European conference on composite materials, 2004, Rhodes, Grèce.
- [PAS 02] J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, *Thermosetting polymers*, Marcel Dekker, New York, 2002.
- [PAS 10] J.P. Pascault, R.J.J. Williams, *Epoxy polymers: new materials and innovation*, Wiley-VCH, 2010.
- [PAS 90] J.P. Pascault, R.J.J. Williams, *Glass transition temperature versus conversion relationship for thermosetting polymers*, Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics, 1990, Vol. 28, p. 86-95.
- [PAT 06] P.S.O. Patricio, J. A. Silva, D. Winmoller, J. C. Machado, *Effect of blend composition on microstructure, morphology and gas permeability in PU/PMMA blends*, Journal of membrane science, 2006, Vol 271, p 177-185.
- [PEA 93] R.A. Pearson, A.F. Yee, *Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies*, Polymer, 1993, Vol. 34, p. 3658-3670.
- [PEN 01] L. Penel-Perron, C. Depecker, R. Seguela, J.-M. Lefebvre, *Structural and mechanical behaviour of nylon 6 films part I. Identification and stability of the crystalline phases*, Journal of Polymer Science Part B: Polymers physics, 2001, Vol. 39 p. 484-495.
- [PER 88] J. Perez, *Physique et mécanique des polymères amorphes, techniques et documentations*, Lavoisier, Paris, 1988.
- [PIC 06] L.T. Pick, E. Harkin-Jones, M.J. Oliveira, M. C. Cramez, *The effect of cooling rate on the impact performance and dynamic mechanical properties of rotationally molded metallocene catalyzed linear low density polyethylene*, Journal of applied polymer science, 2006, Vol. 101, p. 1963-1971.
- [PIC 07] E. Picard, A. Vermogen, J.F. Gérard, E. Espuche, *Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: influence of the clay content and dispersion state. Consequences on modelling*, Journal of Membrane science, 2007, Vol. 292, p 133-144.
- [PIE 78] Pielichowski J., Puszynski A, Polymer preparation methods, Krakow: technical university of Krakow, 1978.
- [PIT 90] C.G. Pitt, *Poly(ϵ -caprolactone) and its copolymers*, Biodegradable Polymers as drug delivery systems (M. Chasin, R. Langer, Eds Marcel Dekker, New York, 1990.
- [POP 89] E.J.A. Pope, A. Asami, J.D. Mackenzie, *Transparent silica gel PMMA composites*, Material Research, 1989, Vol.4, p. 1018-1026.
- [PUF 67] R. Puffr, J. Sebenda, *On the structure and properties of polyamides, XXVII The mechanism of water sorption in polyamides*, Journal of polymer science, 1967, Vol. 16, p. 79-93.
- [QI 99] Y. Qi, T. Chen, J. Xu, *Synthesis of cyclic precursor of poly (ether ether ketone)*, Polymer Bulletin, 1999, Vol. 42, p 245-249.
- [RAN 94] H. Randrianantoandro, Thèse : *Applications des techniques de spectroscopie ultrasonore à l'étude des réseaux macromoléculaires covalents et de gels : aptitude au suivi de procédés industriels*, Université du Maine, 1994
- [RAO 72] M.A. Rao, J.L. Throne, *Principles of rotational molding*, Polymer Engineering Science, 1972, Vol. 12, p. 237-264.
- [RAQ 06] J. M. Raquez, P. Degée, Y. Nabar, R. Narayan, P. Dubois, *Biodegradable materials by reactive extrusion: from catalyzed polymerization to functionalization and blend compatibilization*, Comptes rendus Chimie, 2006, Vol. 9, p 1370-1379.
- [RAT 04] D. Ratna, R. Varley, G.P. Simon, *Processing and chemorheology of epoxy resins and their blends with dendritic hyperbranched polymers*, Journal of Applied Polymer Science, 2004, Vol. 92, p 1604-1610.

- [RAZ 85] I.P. Razumovskii, V.S. Markin, G. Y. Zaikov, *Sorption of water by aliphatic polyamides*, Polymer Science USSR, 1985, Vol. 27, p. 751-768.
- [RIC 01] L. Ricco, S. Russo, G. Orefice, F. Riva, *Caprolactam-lauro lactam copolymers: fast activated anionic synthesis, thermal properties and structural investigations*, Macromolecular Chemistry and Physics, 2001, Vol. 202, p 2114-2121.
- [RIC 86] C.C. Riccardi, R.J.J. Williams, *A kinetic scheme for an amine epoxy reaction with simultaneous etherification*, Journal of Applied Polymer Science, 1986, Vol. 36, p. 2481-2492.
- [RIC 99] L. Ricco, S. Russo, G. Orefice, F. Riva, *Anionic poly(ϵ -caprolactam): relationships among conditions of synthesis, chain regularity, reticular order, and polymorphism*, Macromolecules, 1999, Vol. 32, p. 7726-7731.
- [RIG 75] A. Rigo, G. Fabbri, G. Talamine, *Kinetic study of anionic polymerization of 6-caprolactam by differential calorimetry*, Polymer Letters Edition, 1975, Vol. 13, p 469-477.
- [RIJ 04] K. van Rijswijk, K. Koppes, H. E. N. Bersee, A. Beukers, *Processing window for vacuum infusion of fiber-reinforced anionic polyamide-6*, In: Proceedings of FPCM-7 conference, Newark, USA, 2004.
- [RIJ 06] K. van Rijswijk, H.E.N. Bersee, W. F. Jager, S. J. Picken, *Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator*, Composites: part A, 2006, Vol. 37, p. 949-956.
- [RIJ 07] K. Van Rijswijk, H.E.N. Bersee, *Reactive processing of textile fiber reinforced thermoplastic composites – an overview*, Composites Part A, 2007, Vol. 38, p 666-681.
- [RIT 00] S. Ritzenthaler, E. Girard Reydet, J. P. Pascault, *Influence of epoxy hardener on miscibility of blends of poly(methyl methacrylate) and epoxy networks*, Polymer, 2000, Vol 41, p 6375-6386.
- [ROT 92] G. Rotter, H. Ishida, *FTIR separation of nylon-6 chain conformations: clarification of the mesomorphous and γ -crystalline phases*, Journal of polymer science B, 1992, Vol. 30, p. 489-495.
- [RUS 04] G. Rusu, E. Rusu, *Caprolactam-Lauro lactam (Nylon 6/12) copolymers: synthesis and characterization*, High Performance Polymers, 2004, Vol. 16, p. 569-584.
- [RUS 93] R.A. Ruseckaite, L. Hu, C.C. Riccardi, R.J.J. Williams, *Castor-oil-modified epoxy resins as model systems of rubber-modified thermosets. 2: Influence of cure conditions on morphologies generated*, Polymer International, 1993, Vol. 30, p. 287-295.
- [SAL 91] A.J. Salem, K.R. Stewart, S.K. Gifford, A.M. Berendaum, *Fabrication of thermoplastic matrix structural composites by resin transfer molding of cyclic bisphenol A polycarbonate oligomers*, SAMPE, 1991, Vol 27, p 17.
- [SCH 68] K. Schenider, R. Keurleker, F. Fahnler, *The production of rotationally molded hollow articles by activated anionic polymerization of lactam*, Kunststoffe, 1968, Vol.58, p. 1-5.
- [SHU 86] F. A. Shutov, *Integral/structural polymer foams: technology, properties and applications*, Springer Verlag, Berlin, 1986.
- [SOB 08] V. Sobotka, E. Perot, A. Maazouz, D. Delaunay, *Experimental analysis of heat transfert in rotational molding process*, International polymer processing, 2008, Vol. 23, p.93-102.
- [SOU 76] S. Sourour, M. R. Kamal, *Differential scanning calorimetry of epoxy cure, isothermal cure kinetics*, Thermochimica Acta, 1976, Vol. 14, p. 41-59.
- [STA 68] V. Stannett, J. Cranck, G.S. Park, *Diffusion in Polymers*, Chapter 2, Academic Press, London / New York, 1968.
- [STA 95] R. Stadler, C. Auschera, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, L. Leibler, *Morphology and thermodynamics of symmetric poly(A-block-B-block-C) triblock copolymers*, Macromolecules, 1995, Vol. 28, p. 3080-3097.

- [STE 89] K.R. Stewart, *Melt polymerization of BPA cyclic polycarbonate oligomers: rheokinetics of polymerization relevant to reactive processing*, American Chemical Society, Divison Polymer Chemistry, 1989, Vol. 30, p. 575.
- [SUN 76] D.W. Sun, R. J. Crawford, *Analysis of the effects of internal heating and cooling during the rotational molding of plastics*, Polymer engineering & science, 1976, Vol. 33, p. 132-139.
- [TCH 04] A. Tcharkhtchi, E; Perot, F. Chinesta, *Simulation of thermal phenomena during rotational molding*, International polymer processing, 2004, Vol. 19, p. 296-302.
- [TCH 04'] A. Tcharkhtchi, J. Verdu, *Structure-Processability relationships during rotational moulding of plastics*, Advanced engineering materials, 2004, Vol. 6, p. 983-992.
- [TCH 96] A. Tcharkhtchi, S. Faivre, L.E. Roy, J.P. Trotignon, J. Verdu, *Mechanical properties of thermosets Part I: Tensile properties of an anhydride cured epoxy*, Journal of materials science, 1996, Vol. 31, p. 2687-2692.
- [THR 72] J.L. Throne, *Some factors influencing cooling rates of rotationnaly molded parts*, Polymer engineering & science, 1972, Vol. 12, p. 335-339.
- [THR 76] J.L. Throne, *Rotational molding: heat transfert an update*, Polymer engineering & science, 1976, Vol. 16, p. 257-264.
- [THR 80] J.L. Throne, J. Gianchandani, *Reactive rotational molding*, Polymer Engineering & Science, 1980, Vol. 20, p.899-919.
- [TON 11] N. Toncheva, R. Jerome, R. Mateva, *Anionically prepared poly(caprolactam-co-caprolactone) and poly(caprolactam-co-valerolactone) copolymers: thermal and mechanical properties*, European Polymer Journal, 47 (2011) 238-247.
- [TOP 06] V.J. Toplosky, R.P. Walsh, *Thermal and mechanical properties of polydicyclopentadienne (DCPD) at cryogenic temperatures*, AIP Conference proceedings, 2006, Vol. 824, p. 219-224.
- [TRI 09] G. Tripathi, D. Srivastava, *Studies on blends of cycloaliphatic resin with varying concentrations of carboxyl terminated butadiene acrylonitrile copolymer I: thermal and morphological properties*, Bulletin of Materials Science, 2009, Vol. 32, p. 199-204.
- [UDI 97] K. Udipi, R.S. Davé, R.L. Kruse, L.R. Stebbins, *Polyamides from lactams via ring-opening polymerization: I. Chemistry and some recent findings*, Polymer, 1997, Vol. 38, p 927-938.
- [UED 96] Ueda K, Yamada K, Nakai M, Matsuda T, Hosoda M, Tai K. *Synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of ϵ -Caprolactam*. Polymer Journal, 1996, Vol. 5, p.446-451.
- [UNN 06] K. P. Unnikrishnan, E. T. Thachil, *The Modification of Commercial Epoxy Resin Using Cardanol - Formaldehyde Copolymers*, International Journal of Polymeric Materials, 2006, Vol.55, p. 323-338.
- [URB 91] E. Urbaczski-Espuche, J. Galy, J.F. Gérard, J.P. Pascault, H. Sautereau, Polymer Engineering & Science, 1991, Vol. 31, p. 1572-1580.
- [VER 06] J. Verrey, M.D. Wakeman, V. Michaud, J. A. E. Manson, *Manufacturing cost comparison of thermoplastic and thermoset RTM for an automotive floor pan*, Composites: Part A: Applied science and manufacturing, 2006, Vol. 37, p. 9-22.
- [VIA 08] J. Viale, F. Nony, P. Mazabraud, J.F. Gérard, A. Tcharkhtchi, G. Doulin, *Rotational moulding of thermosets: understanding of a reactive forming process*, International Journal of material forming, 2008, Vol. 1, p. 803-806.
- [VIA 09] J. Viale, Thèse : *Etude chémiométrhéologique de systèmes thermodurcissables dédiée à la compréhension du procédé de rotomoulage réactif*, 2009, INSA de Lyon.

- [VIN 95] C. Vinh-Tung, Thèse : *Mélanges réactifs époxy thermoplastique pour injection basse pression. Etude de la séparation de phase induite par la polymérisation. Relations morphologie-propriétés*, 1995, Université Claude Bernard Lyon I.
- [WAN 90] K.J. Wang, Y.J. Huang, L. James Lee, *Reaction injection molding of polyureas. II: Rheo-kinetic changes and model simulation*, Polymer Engineering and science, 1990, Vol 30, p. 654-664
- [WAN 96] Y.F. Wang, K.P. Chan, A.S. Hay, *Rheological and chemorheological studies of cyclic aryle ether ketone and aryl ether thioether ketone oligomers containing the 1,2-dibenzoylbenzene moiety*, Journal of Applied Polymer Science, 1996, Vol. 59, p. 831.
- [WHI 00] J.E. White, H.C. Silvis, M.S. Winkler, T. W. Glass, and D. E. Kirkpatrick, *Poly(hydroxyaminoethers): A New Family of Epoxy-Based Thermoplastics*, Advanced materials, 2000, Vol. 12, p. 1791-1800.
- [WIL 97] R.J.J. Williams, B.A. Rozenberg, J.P. Pascault, *Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers*, Advances in Polymer Science, 128 (1997) 95-156.
- [WIN 87] H. Winter, *Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G'-G''$ crossover ?* Polymer Engineering & Science, 1987, Vol. 27, p. 1698-1702.
- [WIS 91] G. Wisanrakkit, J.K. Gillham, *Continuous heating transformation (CHT) cure diagram of an aromatic amine/epoxy system at constant heating rates*, Journal of applied polymer science, 1991, Vol. 42, p. 2453-2463.
- [WOL 03] A. Wollny, H. Nitz, H. Faulhammer, N. Hoogen, R. Mülhaupt, *In situ formation and compounding of polyamide 12 by reactive extrusion*, Journal of applied polymer Science, 2003, Vol. 90, p. 344-351.
- [WU 99] H. Wu, J. Xu, Y. Liu, P. Heiden, *Investigation of readily processable thermoplastic-toughened thermosets. V. Epoxy resin toughened with hyperbranched polyester*, Journal of Applied Polymer Science, 1999, Vol. 72, p. 151-163.
- [YAM 89] K. Yamanaka, Y. Takagi, T. Inoue, *Reaction-induced phase separation in rubber-modified epoxy resins*, Polymer, 1989, Vol. 30, p. 1839-1844.
- [YOU 91] R.J. Young, P.A. Lovell. *Introduction to polymers*. 2nd ed. London: Chapman & Hall; 1991.
- [ZHA 10] L. Zhao, X. Hu, *Autocatalytic curing kinetics of thermosetting polymers: A new model based on temperature dependent reaction orders*, Polymer, 2010, Vol. 51, p. 3814-3820.
- [ZHE 95] W. Zheng, Z.G. Wang, *Morphology of ABC triblock copolymers*, Macromolecules, 1995, Vol. 28, p. 7215-7223.

Annexes

1 Préparation des formulations et mise en forme des échantillons

1.1 Polyamide 6 et Polyestéramide 6

La doseuse NCU-30® de Bronk est employée afin de pouvoir liquéfier les réactifs en température, doser la quantité à injecter et les mélanger en sortie par un mélangeur statique. La doseuse comprend 2 compartiments maintenus sous agitation et sous argon à 0,5 bar à une température de 105°C ou 120°C suivant les essais. La répartition massique des réactifs est confidentielle néanmoins il est entendu d'après le brevet du CEA que la fraction massique en CLO est comprise entre 10 et 20% [MAZ 06]. Pour le PA6, la CLO est juste remplacée à masse égale par du CLA. L'amorceur et l'activateur sont évidemment séparés pour éviter une prise en masse dans la doseuse. L'injecteur déclenchée par des vannes à air comprimé, consiste en la vidange de pistons de même volume pour chaque compartiment. Tous les essais ont été réalisés avec minimum 1 kg de matière afin de pouvoir reproduire avec une faible incertitude les faibles proportions en activateur et en amorceur.

La formulation est injectée dans une ampoule à décanter afin de pouvoir améliorer le mélange par agitation soutenue de la verrerie et transvaser facilement la matière dans un moule pour la fabrication des échantillons ou des tubes à essais pour le suivi cinétique. La verrerie et les consommables sont stockés dans une étuve à 85°C contenant du gel de silice afin d'absorber l'humidité avant usage. Un moule plaque de 2 mm d'épaisseur est choisi pour pouvoir poinçonner à l'emporte pièce des éprouvettes de traction 5A (ISO 527) et un moule de 3 mm pour poinçonner des disques de perméation (Ø25 mm). Les échantillons sont placés directement après le démoulage dans des sachets en polyéthylène sous azote et conservés avant analyse à température ambiante.

1.2 Polyépoxydes

Les formulations époxy sont mélangées et dégazées avec un Speedmixer® DAC-400 de Synergy Devices Limited. Le Speedmixer® est une machine de mélange dont le principe repose sur une double centrifugation asymétrique de la matière dans un pot consommable. La première centrifugation écrase classiquement la matière au fond du pot et tend à la faire remonter sur les bords. En parallèle, la seconde centrifugation avec un axe de rotation décalé, provoque le refoulement continu de la matière des bords vers le centre du pot. La combinaison de ces 2 mouvements, illustrée dans la Figure 179, permet un mélangeage et un dégazage très efficace des formulations de fortes viscosités.

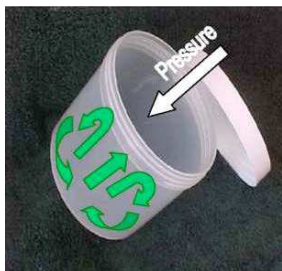


Figure 179 : Mouvements de la matière induits par la double centrifugation asymétrique du Speedmixer®

La pesée à la stœchiométrie époxy-amine est réalisée directement dans les pots consommables du Speedmixer lesquels permettent de transvaser le mélange dans les différents moules employés avec peu de perte de matière.

Quatre conditions opératoires sont modifiables :

- La vitesse de rotation choisie d'autant plus élevée que le système est visqueux pour favoriser le cisaillement,
- La durée de la rotation fixée à 2 minutes pour tous les échantillons pour avoir une base commune,
- L'accélération soit le temps nécessaire avant d'atteindre la vitesse de consigne choisie d'autant plus élevée que le durcisseur est liquide pour ne pas le satelliser hors du pôt,
- La décélération soit le temps nécessaire avant que la machine ne s'immobilise fixée à 6 secondes soit la durée minimale de la machine.

Les différents paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau 59.

Résine	Durcisseur	Accélération (s)	Décélération (s)	Rotation (rpm)	Durée (min)
DGEBA	Versamid 140	6	6	2750	2
	MXDA	10	6	1500	
	Jeff D400	30	6	1800	
	Jeff EDR148	30	6	1200	
Modifié avec additifs		30	6	2750	
Système prépolymérisé		30	6	2750	

Tableau 59 : Paramètres du Speedmixer® pour le mélangeage et le dégazage des époxy

Les formulations mélangées et dégazées sont directement coulées dans des moules pour réaliser des échantillons afin de caractériser leur propriétés.

Les éprouvettes plates de traction aux dimensions normées 5A (ISO 527) sont réalisées par coulée dans un moule en silicone (Wacker RT 626) lui-même fabriqué dans un contre moule en aluminium usiné pour 10 éprouvettes 5A. De la même manière, des disques de perméation (\varnothing 30 mm, épaisseur 3 mm) et des éprouvettes pour des essais de choc Charpy (parallélépipède 10 x 4 x 80 mm) sont coulés dans des moules en silicone adaptés. Les moules en silicone légèrement poreux sont régulièrement remplacés en raison d'un démoulage difficile au bout de quelques essais.

La cuisson des éprouvettes est adaptée à chaque formulation et est donnée en annexe. Mais de manière générale, les moules en silicone sont préchauffés à la température de cuisson afin de faciliter le remplissage par coulée. De plus, la post-cuisson est réalisée hors du moule silicone pour ne pas contraindre les éprouvettes lors de leur retrait naturel.

2 Suivis cinétiques des formulations modifiées par des copolymères blocs

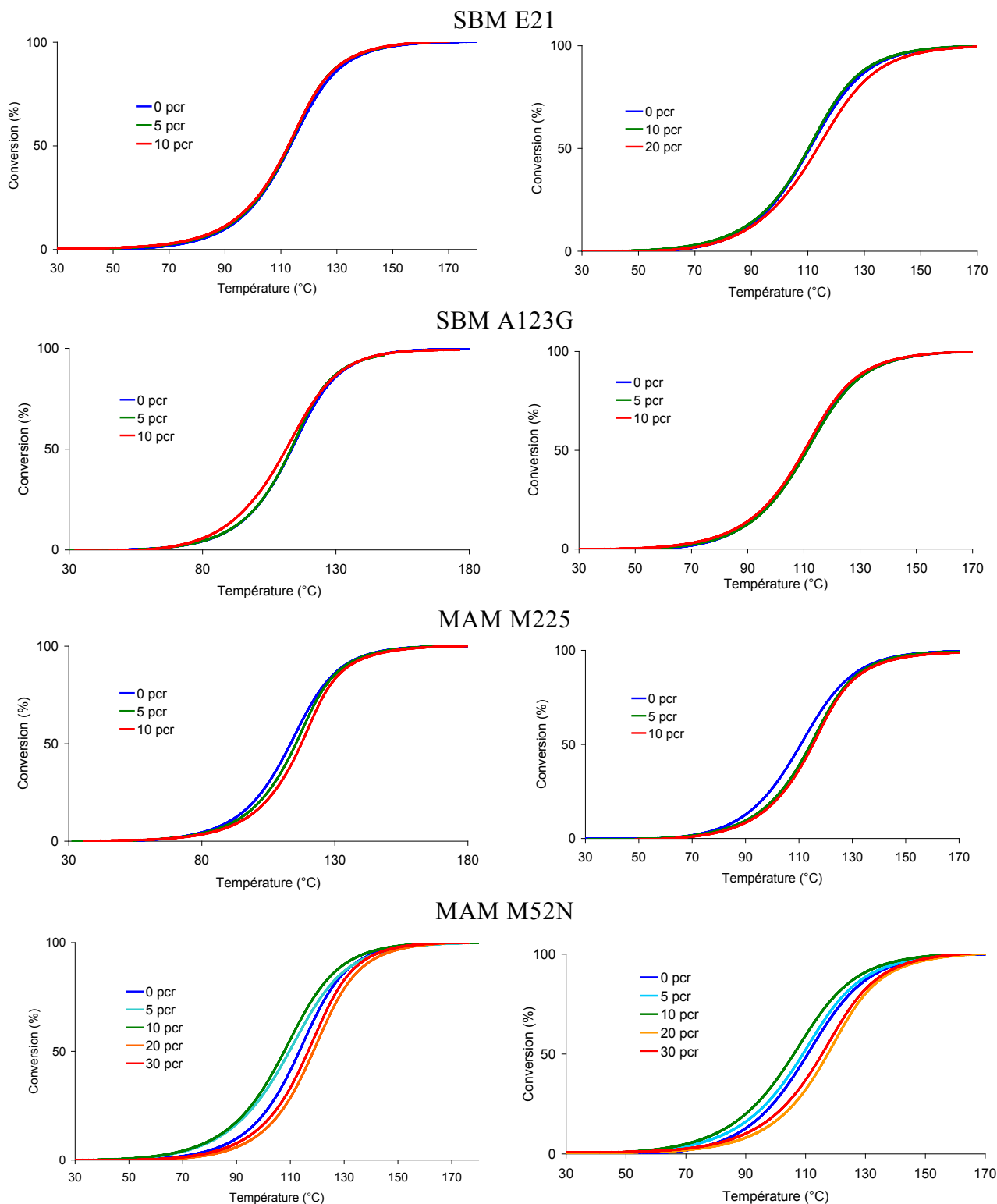


Figure 180 : Suivi cinétique à 10°C/min des formulations DER 332 MXDA (gauche) et DER 332 Jeffamine EDR148 (à droite) modifiées par des copolymères blocs

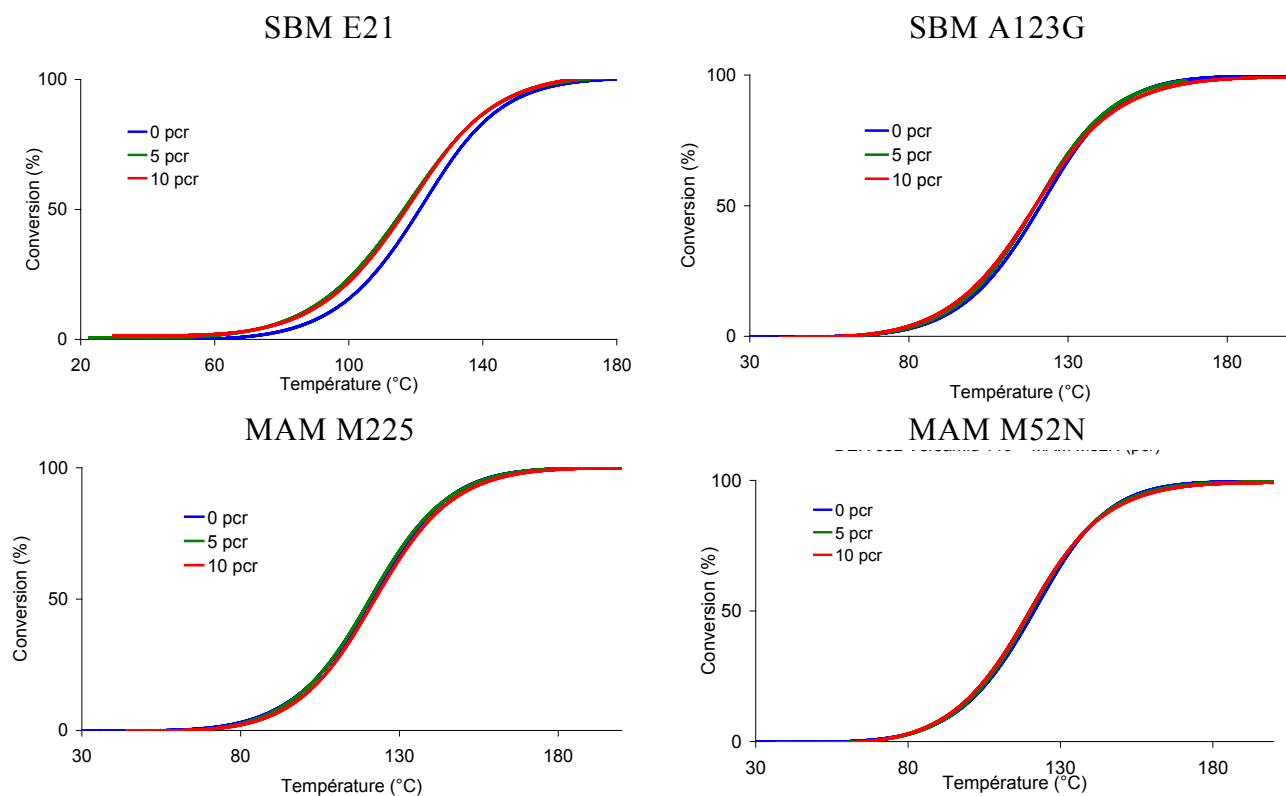


Figure 181 : Suivi cinétique à 10°C/min de la formulation DER 332 Versamid 140 modifiée par des copolymères blocs

3 Détermination des fenêtres de rotomoulage

Afin de déterminer les fenêtres de processabilité des formulations DER 332 Jeffamine D400 et DER 332 MXDA, le rotomoulage a été mené à différentes masses et différentes températures. Les suivis thermiques et rhéologiques sont donnés ci-après.

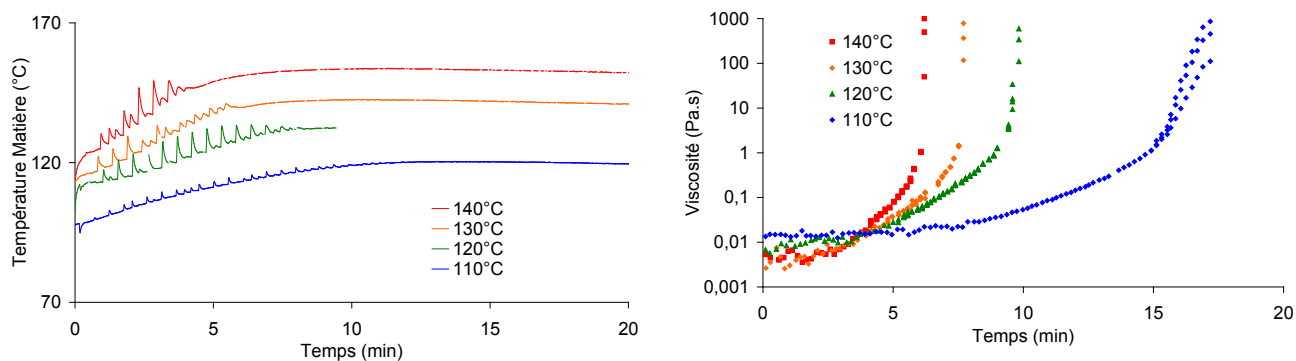


Figure 182 : Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 270 g – 10/7 : Variation de la température de consigne du four

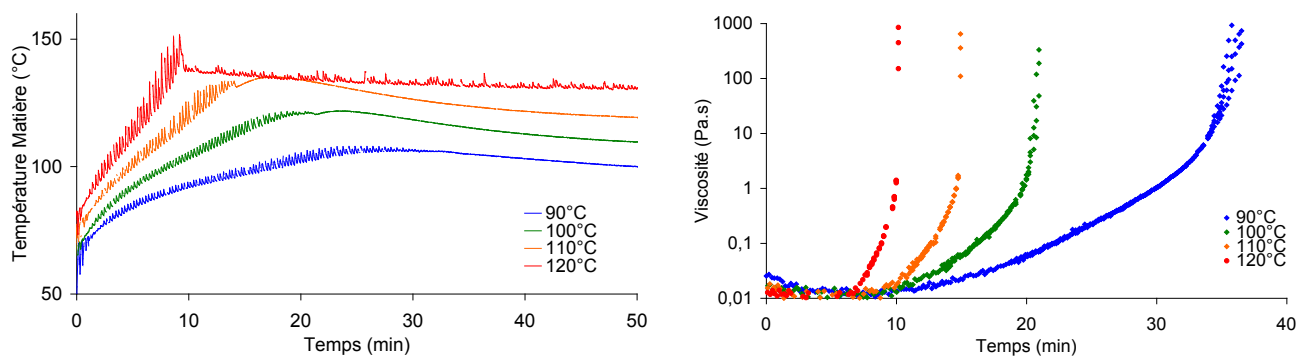


Figure 183 : Rotomoulage DER 332 Jeffamine D400 - 810 g – 10/7 : Variation de la température de consigne du four

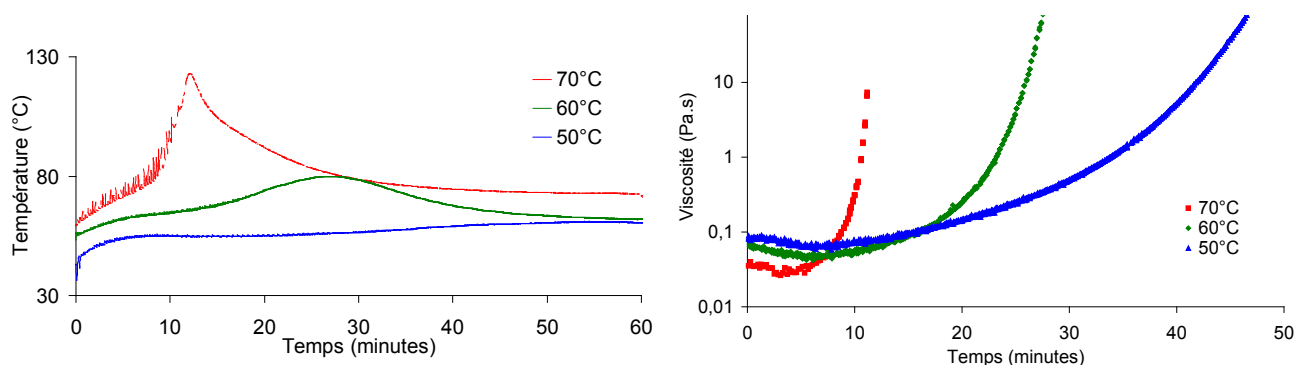


Figure 184 : Rotomoulage DER 332 MXDA - 550 g – 10/7 : Variation de la température de consigne du four

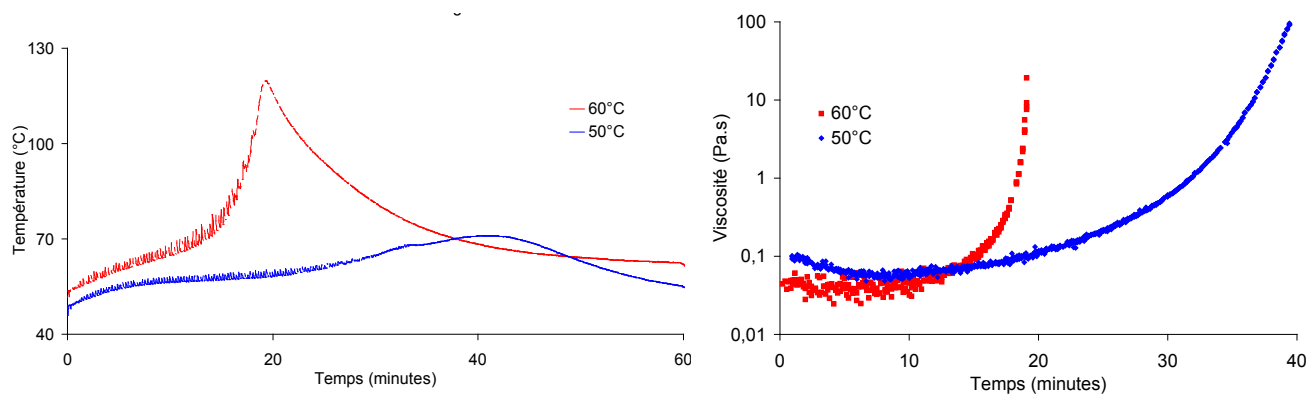


Figure 185 : Rotomoulage DER 332 MXDA - 770 g - 10/7 : Variation de la température de consigne du four

FOLIO ADMINISTRATIF

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

NOM : LECOCQ

DATE de SOUTENANCE : 21 décembre 2012

Prénoms : Eva, Joy, Edwige

TITRE :

Caractérisation et mise en œuvre de systèmes réactifs polyamide et polyépoxyde formulés pour le rotomoulage de liners de stockage hyperbare

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2012 ISAL 0142

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Polymères et Composites

RESUME :

Ce travail s'inscrit dans le développement de formulations performantes et processables pour les liners de réservoirs de stockage hyperbare. Une large gamme de formulations à base polyamide et polyépoxyde a ainsi été synthétisée en conditions contrôlées, représentatives du procédé de rotomoulage. Les systèmes polyamide ont été modifiés par copolymérisation et les polyépoxydes par une phase dispersée micro- ou nano-structurée avec des thermoplastiques de haute Tg ou des copolymères blocs. Les propriétés morphologiques, thermiques, mécaniques et barrière de chaque formulation ont été caractérisées et confrontées au cahier des charges du matériau. En parallèle, l'influence des conditions opératoires et de la formulation sur les rhéocinétiques de polymérisation, de cristallisation, de gélification et/ou de séparation de phase a ainsi été établie. L'ensemble de ces résultats a été mis à profit afin d'identifier des relations structures – propriétés – processabilité en vue de l'application. Afin de valider le potentiel des formulations retenues, ces dernières ont été rotomoulées en conditions opératoires variables avec un suivi in situ de l'écoulement et ex situ de la viscosité. Ce travail a permis d'établir les fenêtres de processabilité de chaque formulation et de comprendre l'origine des défauts d'écoulement.

MOTS-CLES :

Rotomoulage réactif – Polymères réactifs - Polyesteramide – Polyépoxyde – Rhéocinétique – Stockage hyperbare

Laboratoire (s) de recherche :

Laboratoire Synthèse et Transformation des Polymères, CEA Le Ripault
Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS 5223, INSA Lyon

Directeur de thèse: Jean-François GERARD

Présidente de jury : Jocelyne GALY

Composition du jury :

Jocelyne GALY

Jean-François TASSIN

Eric PAPON

Abbas TCHARKHTCHI

Jean-François GERARD

Fabien NONY